

# Kontinuumsmechanische Modellierung der chemischen Gasphaseninfiltration pyrolytischen Kohlenstoffs

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Ingenieurwissenschaften**

von der Fakultät für Maschinenbau

der Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

**Dissertation**

von

Dipl.-Phys. Tom-Alexander Langhoff

Tag der mündlichen Prüfung: 12. 12. 2003

Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. Eckart Schnack

Korreferent: Prof. Dr. rer.-nat. Olaf Deutschmann



## Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Technische Mechanik am Lehrstuhl Mechanik und Festigkeitslehre (IMF) bei Prof. Eckart Schnack an der Universität Karlsruhe (TH).

Bei Prof. Schnack möchte ich mich für seine fachliche und persönliche Unterstützung sowie sein fortwährendes Interesse an dieser Thematik während der gesamten Zeit danken. Er ließ mir bei der Bearbeitung der anstehenden Fragestellungen großen Freiraum zur Verwirklichung eigener Ideen.

Bei Herrn Prof. Olaf Deutschmann möchte ich mich für die Übernahme des Korreferates bedanken.

Weiterhin danke ich Prof. Ulrich Maas für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und für sein Interesse an dieser Arbeit.

Für die sehr angenehme Atmosphäre am IMF möchte ich mich ganz herzlich bei allen Kolleginnen und Kollegen bedanken, mit denen ich gemeinsam Zeit am IMF verbringen durfte. Namentlich in alphabetischer Reihenfolge aufgezählt sind dies: Heiko Andrä, Helga Betsarkis, Atanas Dimitrov, Slav Dimitrov, Tahar Djouad, Cornelia Echte, Alexander Ekhlakov, Olaf Hesebeck, Levente Juhasz, Ralf Meske, Blazej Paluszynski, Romana Piat, Andriy V. Rychahivskyy, Ute Schlumberger-Maas, Ruth Schmidt-Bäumler, Karsten Türke, Wolfgang Weigl, Tancredo Westphal junior, Yuriy G. Yershov.

Karlsruhe, im Dezember 2003

Tom-Alexander Langhoff



## Abstract

Composite materials find an even growing number of applications nowadays. Especially, carbon reinforced carbon fibres are widely used in aerospace industry (e.g. as brake discs) because of their outstanding properties at high temperatures. A detailed modelling of the production process is required in order to establish relations between the process conditions and the desired properties of the resulting material as important steps in process optimisation. Carbon reinforced carbon fibres are industrially produced by chemical vapour infiltration (CVI). A complex interaction of transport processes (convection and diffusion) in the gas phase, homogeneous gas phase reactions and heterogeneous surface reactions result in the deposition of solid carbon on the substrate surface. Due to this proceeding deposition, the substrate surface as interface between the gas phase and the solid phase shows a temporally and spatially varying geometry whose determination is of crucial importance for the material properties.

The aim of this thesis is the modelling of isothermal and isobaric CVI of pyrolytic carbon from methane in order to enlarge the knowledge about the fundamental processes and their interaction during CVI. To achieve this, two models are developed and implemented: a single pore model to describe the infiltration of a single cylindrical pore and a CVI reactor model for studying the simultaneous infiltration of several cylindrical pores within a plane substrate.

The main issue of the modelling procedure is the determination of the evolution of the substrate surface and consequently the question of complete infiltration of a given porous structure is treated. From mathematical point of view, a moving boundary problem is to be solved, the interface between the gas phase and the solid phase representing the moving boundary to be determined as additional part of the solution. A reduced reaction scheme is used in both models to describe the homogeneous gas phase reactions and the heterogeneous deposition reactions. It consists of only a few species classes but includes composition reactions to form higher hydrocarbons and deposition of solid pyrolytic carbon from different gas phase species. The parameters of this reaction scheme could be fitted to experimental values of gas phase analyses of chemical vapour deposition experiments. A further important aspect realised within the models is that the influence of the local curvature on the deposition velocity of pyrolytic carbon is taken into account in a new way.

Derived from real geometries, in case of the single pore model, a non-linear one-dimensional convection-diffusion-reaction system is set up containing spatially varying effective diffusion coefficients and convection velocity. The condition for the evolution of the moving boundary does not take the standard form of a differential equation, but is realised as a minimum condition for the different values of the height of the carbon layer within the whole accessible pore space. A nonlinear differential equation determines the height of the carbon layer taking into account the total local deposition rate for the pyrolytic carbon as well as the local curvature of the substrate surface. For numerically solving this model, the method of finite differences is applied on a fixed grid in time and space. A staggered strongly decoupled implicit time integration scheme is used yielding a linear system for the concentrations of the gas phase species at each time step. Subsequently, the nonlinear evolution equation for the height of the carbon layer is solved using an explicit time integration scheme. All necessary information about the geometry is thus obtained which is needed for the computations in the next time step.

The CVI reactor model consists of a linear convection-reaction-system for the concentrations in the gas phase domain outside of the pores being coupled with nonlinear convection-diffusion-reaction-systems for each pore by imposing Dirichlet boundary conditions at the pore entrances. Besides the individual geometries of the pores, the convection velocity outside of the pores and the positions of the pores strongly influence the form of the deposition profiles within the pores.

Experimentally determined values of the deposition profiles within different pores within a plane substrate enabled the verification of the CVI reactor model. For low pressures and within long pores, very good agreement was found.



# Inhaltsverzeichnis

Vorwort und Danksagung	iii
Abstract	v
Abbildungsverzeichnis	xi
Tabellenverzeichnis	xiii
<b>1 Einführung</b>	<b>1</b>
1.1 Einleitung . . . . .	1
1.2 Kohlenstoffaserverstärkter Kohlenstoff . . . . .	2
1.3 Aufgabenstellung . . . . .	3
<b>2 Chemische Gasphaseninfiltration</b>	<b>5</b>
2.1 Einführung . . . . .	5
2.2 Varianten der chemischen Gasphaseninfiltration . . . . .	5
2.3 Prozesse bei der CVI . . . . .	6
2.4 Geometrien bei der CVI . . . . .	7
2.5 Stand der Forschung . . . . .	8
<b>3 Über freie Anfangs-Randwert-Probleme</b>	<b>13</b>
3.1 Einleitung . . . . .	13
3.1.1 Problemstellung . . . . .	13
3.1.2 Historisches . . . . .	14
3.1.3 Klassifikation von Stefan-Aufgaben . . . . .	14
3.2 Formulierung parabolischer freier Anfangs-Randwert-Probleme . . . . .	15
3.3 Numerische Lösungsverfahren . . . . .	17
3.3.1 Numerische Lösung von Anfangs-Randwert-Problemen . . . . .	17
3.3.2 Numerische Lösung freier Anfangs-Randwert-Probleme . . . . .	19
3.4 Beispiele freier Anfangs-Randwert-Probleme in der Kontinuumsmechanik . . . . .	21
<b>4 Modellformulierung</b>	<b>25</b>
4.1 Einleitung . . . . .	25
4.2 Chemisches Modell zur Beschreibung der Reaktionskinetik . . . . .	25
4.2.1 Reduzierte Reaktionsschemata . . . . .	26
4.2.2 Temperaturabhängigkeiten . . . . .	29
4.2.3 Abscheidungsrate des festen Kohlenstoffs . . . . .	29
4.2.4 Parameteridentifikation der Geschwindigkeitskonstanten . . . . .	30
4.3 Das Einzel-Poren-Modell . . . . .	30
4.3.1 Einleitung . . . . .	30
4.3.2 Annahmen . . . . .	32
4.3.3 Beschreibung der Prozesse der Gasphase . . . . .	33
4.3.4 Beschreibung des Schichtwachstums . . . . .	36
4.3.5 Das vollständige System . . . . .	37

4.3.6	Anfangs- und Randbedingungen . . . . .	39
4.4	Das CVI-Reaktor-Modell . . . . .	40
4.4.1	Einleitung . . . . .	40
4.4.2	Annahmen . . . . .	40
4.4.3	Beschreibung der Prozesse im Außenraum . . . . .	41
4.4.4	Beschreibung der Prozesse in den Poren . . . . .	41
4.4.5	Anfangs- und Randbedingungen, Kopplung der Systeme . . . . .	42
<b>5</b>	<b>Numerische Lösung und Implementierung</b>	<b>43</b>
5.1	Einleitung . . . . .	43
5.2	Numerische Lösung des Einzel-Poren-Modells . . . . .	43
5.2.1	Vorbemerkung . . . . .	43
5.2.2	Diskretisierung . . . . .	44
5.2.3	Algorithmus . . . . .	47
5.3	Numerische Lösung des CVI-Reaktor-Modells . . . . .	48
5.3.1	Diskretisierung . . . . .	48
5.3.2	Algorithmus . . . . .	50
5.4	Implementierung . . . . .	50
<b>6</b>	<b>Ergebnisse und Verifikation</b>	<b>53</b>
6.1	Einleitung . . . . .	53
6.2	Ergebnisse des Einzel-Poren-Modells . . . . .	53
6.2.1	Form der Abscheidungsprofile . . . . .	55
6.2.2	Porosität in Abhängigkeit der Infiltrationsdauer . . . . .	68
6.2.3	Zusammensetzung der abgeschiedenen Kohlenstoffschicht . . . . .	70
6.2.4	Rechtfertigung der Annahme einer instationären Gasphase . . . . .	76
6.3	Ergebnisse des CVI-Reaktor-Modells . . . . .	82
6.4	Verifikation des CVI-Reaktor-Modells . . . . .	93
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>101</b>
	<b>Ausblick</b>	<b>103</b>
	<b>Liste der verwendeten Symbole</b>	<b>105</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>107</b>



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Einflussfaktoren auf das Bauteildesign . . . . .	1
1.2	Bremsscheiben aus CFC . . . . .	2
2.1	Schematische Darstellung einer möglichen Substratgeometrie innerhalb eines CVI-Reaktors	6
2.2	Ein unvollständig infiltriertes Faserbündel: Überblick und ein Ausschnitt daraus . . . . .	8
2.3	Bruchbilder infiltrierter Faserfilze . . . . .	8
2.4	Aufnahmen unvollständig infiltrierter Faserfilze unter Verwendung der Polarisationslichtmikroskopie . . . . .	9
2.5	Aufnahmen einzelner beschichteter Kohlenstofffasern . . . . .	9
2.6	Mögliche Verteilung des abgeschiedenen Materials in einer in zwei Raumdimensionen beschriebenen, zylinderförmigen Pore mit einer Porosität von 50 % . . . . .	11
2.7	Schematische Darstellung der geometrischen Verhältnisse in [115] . . . . .	11
4.1	Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen der Spezies E und P im Schemata (4.3) bzw. der Spezies E, I und P im Schema (4.5) . . . . .	29
4.2	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Methanzersetzungsreaktion und Vergleich mit den Methan-Messungen der Gasphasenanalysen bei $p \approx 10$ kPa . . . . .	31
4.3	Schematische Darstellung der rotationsymmetrischen Schnittfläche einer zum Teil infiltrierten zylinderförmigen Pore . . . . .	32
4.4	Schematische eindimensionale Darstellung des Gasphasengebietes $\Omega(t)$ und des freien Randes $\Gamma(t)$ innerhalb einer Pore . . . . .	33
4.5	Verhältnisse an einem zylinderförmigen Volumenelement der Gasphase . . . . .	34
4.6	Schematische Darstellungen verschiedener Formen von Abscheidungsprofilen . . . . .	35
4.7	Schematische Darstellung einer Pore, die an mehreren Stellen zusammengewachsen ist . . . . .	35
4.8	Krümmung des freien Randes und Projektion der Wachstumsgeschwindigkeit . . . . .	37
4.9	Schematische Darstellung der verwendeten Geometrie des CVI-Reaktor-Modells . . . . .	40
6.1	Abscheidungsprofile für $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4}$ m und $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3}$ m jeweils für $T = 1373$ K und $p = 10$ kPa zu verschiedenen Zeiten . . . . .	57
6.2	Abscheidungsprofile für $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4}$ m und $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3}$ m jeweils für $T = 1373$ K und $p = 20$ kPa zu verschiedenen Zeiten . . . . .	58
6.3	Abscheidungsprofile für $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4}$ m und $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3}$ m jeweils für $T = 1423$ K und $p = 10$ kPa zu verschiedenen Zeiten . . . . .	59
6.4	Abscheidungsprofile für $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4}$ m und $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3}$ m jeweils für $T = 1423$ K und $p = 20$ kPa zu verschiedenen Zeiten . . . . .	60
6.5	Abscheidungsprofile für $l_0 = 0.08$ m und $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4}$ m und $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3}$ m jeweils für $T = 1423$ K und $p = 20$ kPa zu verschiedenen Zeiten in größerer Auflösung . . . . .	61
6.6	Abscheidungsprofile bei $T = 1373$ K und $p = 10$ kPa für $d_p^0 = 1$ mm für verschiedene Porenlängen und Randbedingungen am Poreneingang . . . . .	64
6.7	Abscheidungsprofile bei $T = 1373$ K und $p = 20$ kPa für $d_p^0 = 1$ mm für verschiedene Porenlängen und Randbedingungen am Poreneingang . . . . .	65
6.8	Abscheidungsprofile bei $T = 1423$ K und $p = 10$ kPa für $d_p^0 = 1$ mm für verschiedene Porenlängen und Randbedingungen am Poreneingang . . . . .	66

6.9	Abscheidungsprofile bei $T = 1423$ K und $p = 20$ kPa für $d_p^0 = 1$ mm für verschiedene Porenlängen und Randbedingungen am Poreneingang . . . . .	67
6.10	Zeitlicher Verlauf der Porosität unter verschiedenen Bedingungen innerhalb der Einzelporen mit $d_p^0 = 1$ mm unterschiedlicher Länge . . . . .	69
6.11	Relative Zusammensetzung der abgeschiedenen Kohlenstoffschicht für $T = 1373$ K und $p = 10$ kPa bei $t = 300$ h und $t = 1500$ h . . . . .	72
6.12	Relative Zusammensetzung der abgeschiedenen Kohlenstoffschicht für $T = 1373$ K und $p = 20$ kPa bei $t = 300$ h und $t = 1500$ h . . . . .	73
6.13	Relative Zusammensetzung der abgeschiedenen Kohlenstoffschicht für $T = 1423$ K und $p = 10$ kPa bei $t = 300$ h und $t = 1500$ h . . . . .	74
6.14	Relative Zusammensetzung der abgeschiedenen Kohlenstoffschicht für $T = 1423$ K und $p = 20$ kPa bei $t = 300$ h und $t = 1500$ h . . . . .	75
6.15	Diffusionskoeffizienten der Speziesklassen und relative Zusammensetzung der Gasphase für $l_0 = 0.03$ m bei $T = 1423$ K, $p = 20$ kPa und $t = 300$ h und $t = 1500$ h . . . . .	76
6.16	Diffusionskoeffizienten der Speziesklassen und relative Zusammensetzung der Gasphase für $l_0 = 0.08$ m bei $T = 1373$ K, $p = 20$ kPa und $t = 300$ h und $t = 1500$ h . . . . .	77
6.17	Diffusionskoeffizienten der Speziesklassen und relative Zusammensetzung der Gasphase für $l_0 = 0.08$ m bei $T = 1423$ K, $p = 10$ kPa und $t = 300$ h und $t = 1500$ h . . . . .	78
6.18	Diffusionskoeffizienten der Speziesklassen und relative Zusammensetzung der Gasphase für $l_0 = 0.08$ m bei $T = 1423$ K, $p = 20$ kPa und $t = 300$ h und $t = 1500$ h . . . . .	79
6.19	Diffusionskoeffizienten der Speziesklassen und relative Zusammensetzung der Gasphase für $l_0 = 0.12$ m bei $T = 1423$ K, $p = 10$ kPa und $t = 300$ h und $t = 1500$ h . . . . .	80
6.20	Diffusionskoeffizienten der Speziesklassen und relative Zusammensetzung der Gasphase für $l_0 = 0.12$ m bei $T = 1423$ K, $p = 20$ kPa und $t = 300$ h und $t = 1500$ h . . . . .	81
6.21	Darstellung des Substrates mit Poren mit $l_0 = 0.05$ m bzw. $l_0 = 0.1$ m . . . . .	82
6.22	Abscheidungsprofile innerhalb Poren mit $l_0 = 0.05$ m innerhalb eines Substrates bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $v = 0.1$ m s <sup>-1</sup> zu verschiedenen Infiltrationszeiten bei $T = 1373$ K und $p = 10$ kPa . . . . .	85
6.23	Abscheidungsprofile innerhalb Poren mit $l_0 = 0.05$ m innerhalb eines Substrates bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $v = 0.05$ m s <sup>-1</sup> zu verschiedenen Infiltrationszeiten bei $T = 1373$ K und $p = 10$ kPa . . . . .	86
6.24	Abscheidungsprofile innerhalb Poren mit $l_0 = 0.1$ m innerhalb eines Substrates bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $v = 0.1$ m s <sup>-1</sup> zu verschiedenen Infiltrationszeiten bei $T = 1373$ K und $p = 10$ kPa . . . . .	87
6.25	Abscheidungsprofile innerhalb Poren mit $l_0 = 0.1$ m innerhalb eines Substrates bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $v = 0.05$ m s <sup>-1</sup> zu verschiedenen Infiltrationszeiten bei $T = 1373$ K und $p = 10$ kPa . . . . .	88
6.26	Abscheidungsprofile innerhalb Poren mit $l_0 = 0.05$ m innerhalb eines Substrates bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $v = 0.1$ m s <sup>-1</sup> zu verschiedenen Infiltrationszeiten bei $T = 1373$ K und $p = 20$ kPa . . . . .	89
6.27	Abscheidungsprofile innerhalb Poren mit $l_0 = 0.05$ m innerhalb eines Substrates bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $v = 0.05$ m s <sup>-1</sup> zu verschiedenen Infiltrationszeiten bei $T = 1373$ K und $p = 20$ kPa . . . . .	90
6.28	Abscheidungsprofile innerhalb Poren mit $l_0 = 0.1$ m innerhalb eines Substrates bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $v = 0.1$ m s <sup>-1</sup> zu verschiedenen Infiltrationszeiten bei $T = 1373$ K und $p = 20$ kPa . . . . .	91
6.29	Abscheidungsprofile innerhalb Poren mit $l_0 = 0.1$ m innerhalb eines Substrates bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $v = 0.05$ m s <sup>-1</sup> zu verschiedenen Infiltrationszeiten bei $T = 1373$ K und $p = 20$ kPa . . . . .	92
6.30	Geometrie des bei den CVI-Experimenten verwendeten Substrates innerhalb des CVI-Reaktors . . . . .	93
6.31	Vergleich der experimentellen bestimmten Schichthöhen in den langen Poren mit den numerischen Resultaten für $T = 1373$ K und $p = 10$ kPa . . . . .	94

6.32	Vergleich der experimentellen bestimmten Schichthöhen in den kurzen Poren mit den numerischen Resultaten für $T = 1373$ K und $p = 10$ kPa . . . . .	97
6.33	Vergleich der experimentellen bestimmten Schichthöhen in den langen Poren mit den numerischen Resultaten für $T = 1373$ K und $p = 15$ kPa . . . . .	98
6.34	Vergleich der experimentellen bestimmten Schichthöhen in den langen Poren mit den numerischen Resultaten für $T = 1373$ K und $p = 20$ kPa . . . . .	99



# Tabellenverzeichnis

4.1	Numerische Resultate der Parameteridentifikation für die Geschwindigkeitskonstanten für $p \approx 10$ kPa im Temperaturbereich 1323 K – 1398 K [5, 6] . . . . .	30
6.1	Werte der binären Diffusionskoeffizienten der einzelnen Speziesklassen mit Methan . . . . .	54
6.2	Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Gasphasenreaktionen bei $T = 1373$ K und $T = 1423$ K . . . . .	54
6.3	Werte der Geschwindigkeitskonstanten $k_4$ , $k_5$ und $k_6$ bei $T = 1373$ K und $T = 1423$ K . . . . .	54
6.4	Relative Zusammensetzung der Gasphase für verschiedene Temperaturen und zu verschiedenen Zeiten . . . . .	62
6.5	Daten zur Geometrie der Poren aus [85] . . . . .	93



# Kapitel 1

## Einführung

### 1.1 Einleitung

Im letzten Jahrzehnt sind die Anforderungen an industriell hergestellte Werkstoffe rasant angestiegen. Dies ist zu einem großen Teil die Folge aus einem Streben nach immer besserer Qualität der Produkte, das im zunehmenden Konkurrenzkampf und bzw. aufgrund der wirtschaftlichen Gesamtsituation seine Ursache findet. Das Design eines Bauteils ergibt sich in heutigen Produktionsprozessen als Resultat vieler Iterationen, in denen eine Optimierung bezüglich unterschiedlicher Aspekte erfolgt (siehe Abbildung 1.1): Gestalt- und Formoptimierung, die Optimierung des Materials selbst (aufgrund immer besseren Kenntnissen über die Mikrostruktur und deren Auswirkungen zum Beispiel auf mechanische Eigenschaften), und die Optimierung des Herstellungsprozesses selbst. Nur durch die Kopplung all dieser Optimierungen

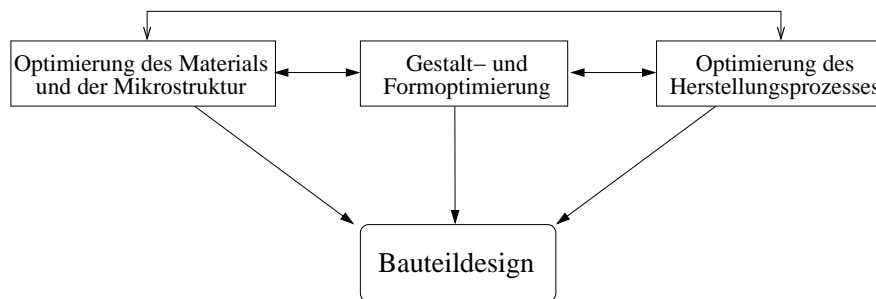


Abbildung 1.1: Einflussfaktoren auf das Bauteildesign

untereinander wird es möglich sein, das bestmögliche Bauteildesign zu erhalten.

Weiterhin resultieren die gestiegenen Anforderungen aus einem ebenfalls drastisch gestiegenen fundierten Verständnis der Eigenschaften der im Produktionsprozess verwendeten Materialien. Dies ist die Ursache der noch immer wachsenden Verbreitung von Verbundwerkstoffen in technischen Anwendungen. Der zugrundeliegende Ansatz, mit Verbundwerkstoffen die guten Eigenschaften der einzelnen Materialkomponenten innerhalb eines Werkstoffs zu vereinen, ist vielversprechend und scheint noch lange nicht an Grenzen gestoßen zu sein.

Unter den Verbundwerkstoffen bilden die faserverstärkten Werkstoffe eine besondere Klasse: hierbei bildet ein Material die Matrix, in die Fasern, aus dem zweiten Material bestehend, in geeigneter Weise (zum Beispiel parallel) eingebettet sind. Die faserverstärkten Materialien zeichnen sich durch hohe Anisotropie vieler mechanischer Eigenschaften (z.B. des Elastizitätsmoduls) aus, welche aus der geometrischen Struktur resultieren. Beispiele faserverstärkter Verbundwerkstoffe sind faserverstärkte Keramiken, faserverstärkte Kunststoffe oder speziell kohlenstofffaserverstärkter Kohlenstoff.

## 1.2 Kohlenstoffaserverstärkter Kohlenstoff

Die kohlenstoffaserverstärkten Kohlenstoffe (*carbon reinforced carbon fibres* – CFC) stellen einen speziellen Vertreter faserverstärkter Verbundwerkstoffe dar, bei denen sowohl die Matrix als auch die Fasern aus Kohlenstoff bestehen. CFC verknüpfen die Eigenschaften konventioneller polygranularer Feinkornkohlenstoffe und Graphite mit den Vorteilen hochfester und hochsteifer Kohlenstofffasern mit der Konsequenz folgender ausgewählter Eigenschaften:

- geringes spezifisches Gewicht
- sehr große Steifigkeit, die noch bei sehr hohen Temperaturen gegeben ist
- kleine Werte des thermischen Ausdehnungskoeffizienten

Besonders bei hohen Temperaturen (bis zu 2000 K) ist diese Kombination von Eigenschaften vielversprechend und erklärt die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten vor allem im Luft- und Raumfahrtbereich.

Zur Herstellung kohlenstoffaserverstärkter Kohlenstoffe wird industriell das Verfahren der chemischen Gasphaseninfiltration (*chemical vapour infiltration* – CVI) eingesetzt. Dabei wird zumeist eine poröse Struktur vorgegeben, die die Fasern bereits umfasst. Während dieses zum Teil langwierigen CVI Prozesses wird das Matrixmaterial um die Fasern herum gebildet; es entsteht durch Abscheidung festen Kohlenstoffs aufgrund komplexer Wechselwirkungen zwischen Transportprozessen in der Gasphase, homogenen Gasphasenreaktionen und heterogenen Abscheidungsreaktionen an der Oberfläche des Substrats.

Alternative Verfahren zur Herstellung allgemeiner faserverstärkter Keramiken sind unter anderem das Heiß-Pressen, die Extrusion oder Sinterverfahren. Die auf diese Weisen produzierten Werkstoffe werden während des Herstellungsprozesses allerdings oftmals mechanisch oder chemisch beschädigt und weisen große Porositäten auf. Bei der CVI kann eine Beschädigung der Struktur vermieden werden. Auch treten bei vergleichsweise niedrigeren Temperaturen während der CVI geringere Spannungen im Bauteil auf.

Der überwältigende Anteil industriell hergestellter CFC wird derzeit zu Brems scheiben verarbeitet (siehe Abbildung 1.2), die sowohl in der Luftfahrtindustrie als auch zum Beispiel in der Formel 1 Verwendung finden. CFC-Material wird ebenfalls für Raketendüsen, Federn und Befestigungselemente für Hochtemperaturanwendungen oder Ionenblenden für elektrische Triebwerke verwendet. Eine wachsende Zahl von Anwendungen ist im Bereich der Wärmeisolation zu verzeichnen, zum Beispiel im Kraftwerksbau.

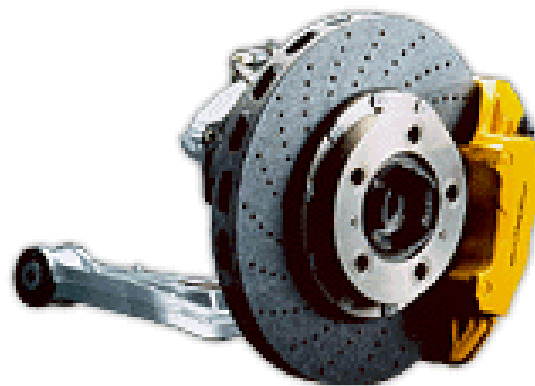


Abbildung 1.2: Brems scheiben aus CFC (links: für Flugzeuge, rechts: für Autos)



## 1.3 Aufgabenstellung

Bereits bei der Herstellung moderner Verbundwerkstoffe wird versucht, deren Eigenschaften durch geeignete Verfahren in der gewünschten Weise zu beeinflussen. Da die Produktion solcher Hochleistungswerkstoffe aufwendig und entsprechend teuer ist, liegt der verstärkte Einsatz von Modellierungs- und Simulationsverfahren auf der Hand. Dadurch können systematisch Korrelationen zwischen den Prozessbedingungen und den Eigenschaften des entstehenden Werkstoffs herausgearbeitet werden. Letztlich wird durch die enge Verzahnung von Modellierung, Simulation und experimentellen Methoden eine Optimierung des Herstellungsprozesses erreicht, die sich je nach vorgegebenen Kriterien in durchaus unterschiedlichen Ergebnissen manifestieren kann, zum Beispiel

- „optimale“ Werkstoffeigenschaften
- minimale Produktionszeit
- minimaler Ressourcenverbrauch (z.B. des Rohmaterials)

Genau an der Stelle der Modellierung und Simulation der Herstellung setzt diese Arbeit an: im Fall der Herstellung kohlenstoffaserverstärkter Kohlenstoffe mittels des Verfahrens der chemischen Gasphaseninfiltration werden die resultierenden Eigenschaften des Werkstoffs entscheidend vom Verlauf der Infiltration der vorgegebenen porösen Struktur beeinflusst. Deshalb ist die Vorhersage der lokalen Abscheidungsprofile innerhalb der porösen Struktur basierend auf einer detaillierten, mathematisch begründeten Modellierung unerlässlich. Bei zu infiltrierenden porösen Strukturen ist zum Beispiel eine vollständige Infiltration keinesfalls unter allen Bedingungen gewährleistet.

Ziel dieser Arbeit ist die kontinuumsmechanische Modellierung und Simulation der chemischen Gasphaseninfiltration, die einen wichtigen Beitrag zur systematischen Erforschung der Zusammenhänge zwischen Prozessbedingungen und Eigenschaften des hergestellten Werkstoffs erlaubt. Hierbei ist die Frage der vollständigen Infiltration einer vorgegebenen porösen Struktur viel mehr als nur ein Detail.

Der Prozess der chemischen Gasphaseninfiltration besteht aus der komplexen Wechselwirkung verschiedenartiger Prozesse, wie im folgenden Kapitel näher ausgeführt wird. Gerade die Komplexität des gesamten Ablaufs der CVI bedingt, dass ein Verständnis für die grundlegenden Mechanismen entwickelt werden muss, bevor an eine Optimierung zu denken ist. Mit den in dieser Arbeit entwickelten Modellen (siehe Kapitel 4) soll dieses Verständnis erweitert werden, weshalb einige vereinfachende Annahmen bei der Modellbildung getroffen wurden.

Obwohl die hier entwickelten Modelle in diesem Sinne bewusst „überschaubar“ gehalten sind, werden die wichtigsten Prozesse der CVI hinreichend detailliert beschrieben (siehe Kapitel 2 und 4). Für die praktische Nutzung ergeben sich aus dieser Arbeit verwendbare Aussagen. Die Resultate der Simulationen des CVI-Prozesses erlauben die direkte Identifikation von Prozessbedingungen, unter welchen eine vollständige Infiltration einer vorgegebenen porösen Struktur erfolgt. Basierend auf einem erweiterten Wissen um die entscheidenden Relationen zwischen unterschiedlichen Parametern der CVI ist eine sehr detaillierte Modellierung möglich, deren Resultate schließlich zur Optimierung verwendet werden können, um die bestmöglichen Eigenschaften des Werkstoffs zu erzielen.



# Kapitel 2

## Chemische Gasphaseninfiltration

### 2.1 Einführung

Mittels des Prozesses der chemischen Gasphaseninfiltration (*chemical vapour infiltration* – CVI) kann eine poröse Struktur infiltriert werden. Grundlage sind Transportprozesse innerhalb der Struktur sowie Abscheidungsreaktionen an der Substratoberfläche, in deren Folge festes Material auf dem Substrat angelagert wird. Die CVI ist folglich nicht nur für ein spezielles Werkstoffmaterial anwendbar; vielmehr wird sie zur Herstellung verschiedenster Werkstoffe eingesetzt. Eine (unvollständige) Liste verwendeter Materialien und Ausgangssubstanzen bei der CVI umfasst

- pyrolytischen Kohlenstoff, zumeist aus Methan [22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 33, 82, 94, 113, 118, 119, 121, 191]
- SiC aus Methyltrichlorsilan (MTS) [48, 54, 79, 80, 93, 126, 127, 138, 144, 158, 160, 169, 176, 181, 192]
- SiC aus Dichlorodimethylsilan (DDS) [54, 55]
- Si aus SiH<sub>4</sub> [117]
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aluminiumoxid) aus Al (*i* – OC – 3H<sub>7</sub>) (Aluminium-Triisopropoxid – ATI) [168]
- ZrO<sub>2</sub> (Zirkonoxid) aus Zr (OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> (Zirkonium-*n*-Propoxid) [188, 189]

Der ähnliche Prozess der chemischen Gasphasenabscheidung (*chemical vapour deposition* – CVD) beschreibt im Gegensatz dazu nur die Abscheidung auf einer Oberfläche eines nicht notwendigerweise porösen Substrats, der die prinzipiell gleichen Mechanismen (Transport, Gasphasen- und Oberflächenreaktionen) zugrunde liegen wie im Fall der CVI. Zumeist wird der CVD Prozess zur Deposition dünner Schichten auf einem Substrat angewendet [20, 58, 59, 60, 71, 72, 73, 89, 99, 100, 110, 153, 182, 183]. Der entscheidende Unterschied zwischen CVD und CVI ist, dass mit der CVI die in erheblichem Maße erfolgende Infiltration der porösen Struktur beschrieben wird mit allen Konsequenzen wie vor allem der nicht zu vernachlässigenden, qualitativ und quantitativ zum Teil sehr umfassenden Änderung der Geometrie innerhalb des Substrates als Folge der voranschreitenden Abscheidung. Diese Tatsache muss sich folglich in der Modellierung der CVI widerspiegeln (siehe Kapitel 4). Im Rahmen der Modellierung von CVD Prozessen hingegen ist die Vernachlässigung der zeitlichen Änderung des Gasphasengebietes gerechtfertigt.

### 2.2 Varianten der chemischen Gasphaseninfiltration

Unabhängig von den konkret verwendeten Materialien haben sich verschiedene Varianten der CVI etabliert. Es sind dies im einzelnen

- isobare und isotherme CVI [22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 33, 54, 55, 65, 118, 154, 191], unter konstantem Druck und konstanter Temperatur ist diese Art der Infiltration vor allem mit Blick auf Komplexität und Größe der Substratgeometrien sehr vielseitig einsetzbar

- Temperatur-Gradienten-CVI [78, 94, 95, 96, 168]: ein örtlicher Gradient der Temperatur soll lokal die Abscheidung beeinflussen und dadurch zu kürzeren Infiltrationszeiten führen
- CVI mit erzwungener Strömung (*forced flow CVI*) [80, 138, 143, 144], wobei das Gasgemisch durch eine isotherme aufgeheizte poröse Struktur fließt
- Druckgepulste CVI (*pressure pulsed CVI*) [122, 125, 129, 160]: hierbei wird das Gasgemisch in Zyklen in die poröse Struktur mittels eines Druckgradienten gepresst, um unverbrauchtes Eduktgas für die Umwandlungen in der Gasphase und an der Oberfläche nachzuliefern,
- Radio- oder Mikrowellengepulste CVI (*radio frequency assisted CVI*) [79, 118, 119, 121, 123, 176] basiert auf dem Prinzip der Temperatur-Gradienten-CVI, wobei die lokale Aufheizung des Substrates mittels Radio- oder Mikrowellenstrahlung (zum Teil in gepulsten Zyklen) erfolgt
- und Kombinationen der genannten Varianten [29, 126, 169, 179, 180].

Alle diese Varianten erfordern zur Beschreibung und Modellierung leicht variierende Differentialgleichungssysteme. Die grundlegenden Mechanismen Transport, Gas- und Oberflächenreaktionen bleiben aber bestehen (und werden detailliert in Abschnitt 2.3 beschrieben). In der Literatur wird bisweilen zusätzlich zwischen CVI in Heisswand- und Kaltwandreaktoren (*hot wall* bzw. *cold wall reactors*) unterschieden [84].

## 2.3 Prozesse bei der CVI

Der Prozess der chemischen Gasphaseninfiltration umfasst viele Teilprozesse, die alle durch komplexe Wechselwirkung zum Gesamtprozess beitragen (siehe Abbildung 2.1) [65, 84]: Je nach Variante des CVI

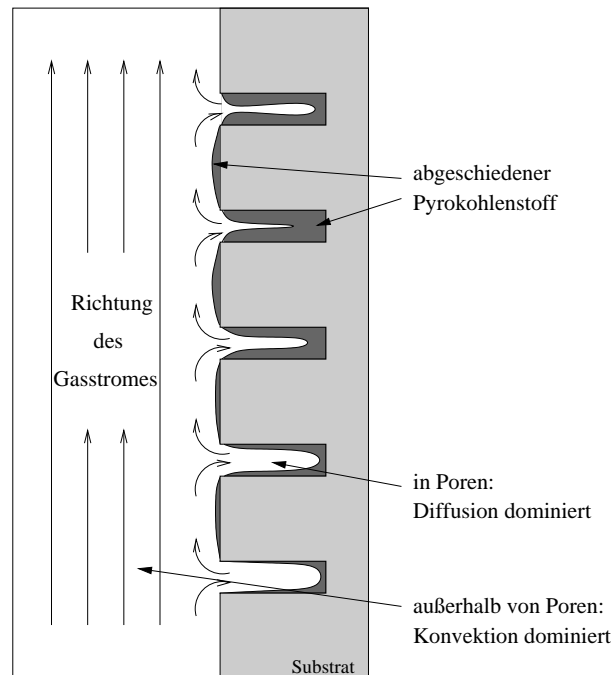


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer möglichen Substratgeometrie innerhalb eines CVI-Reaktors

Prozesses sind unterschiedlich viele elementare Prozesse zu berücksichtigen. Die fundamentalen Prozesse, die in jeder Form eines CVI Prozesses auftreten, sind die folgenden:

- Zunächst sind die Transportprozesse innerhalb der Gasphase zu nennen, Konvektion und Diffusion, die zu lokal unterschiedlichen Zusammensetzungen der Gasphase führen. Die Werte der Diffusionskoeffizienten sind sowohl temperatur- als auch druckabhängig. Die Strömung kann in einigen CVI-Varianten erzwungen sein. Diese Transportprozesse spielen vor allem in komplexen Geometrien eine nicht zu unterschätzende Rolle, wenn bestimmte Spezies vorwiegend in gewissen räumlichen Gebieten in signifikanten Konzentrationen vorliegen sollten.
- Eine zeitliche Änderung der Zusammensetzung des Gasgemisches erfolgt einerseits aufgrund homogener Gasphasenreaktionen, die Umwandlungen verschiedener gasförmiger Spezies in andere, ebenfalls gasförmige Spezies bewirken.
- Daneben resultiert das abgeschiedene feste Material auf der Substratoberfläche infolge heterogener Oberflächenreaktionen: gasförmige Spezies reagieren mit der Oberfläche und festes Material wird auf der Oberfläche gebildet.
- Allen diesen Prozessen kann je nach unterschiedlicher Ausprägung der CVI (siehe Abschnitt 2.2) zum Beispiel noch eine Wärmeleitung sowohl innerhalb des Gases als auch des festen Substrates überlagert sein. Es sind darüber hinaus weitere Prozesse denkbar, die zusätzlich zu den chemischen Reaktionen und Transportprozessen wirksam sind und letztere durchaus beeinflussen können.

Insgesamt ist es eine Frage der Feinabstimmung all dieser verschiedenen, interagierenden Prozesse, um den CVI Prozess in der gewünschten Weise (bezüglich der Eigenschaften des entstehenden Werkstoffs) ablaufen zu lassen.

Die oben näher beschriebenen Prozesse des Transports (durch Konvektion und/oder Diffusion), der chemischen Reaktionen innerhalb der Gasphase und der Abscheidung festen Materials auf der Substratoberfläche infolge heterogener Oberflächenreaktionen (die für die zeitliche Änderung der Geometrie verantwortlich ist) bilden die Grundlage jeglichen CVI Prozesses. Im Rahmen der isothermen und isobaren CVI brauchen keine weiteren Prozesse in der Modellierung berücksichtigt zu werden. Für ein grundlegendes Verständnis des CVI Prozesses ist ein detailliertes Verständnis dieser elementaren Prozesse und vor allem deren Wechselwirkung unerlässlich. Deshalb befasst sich diese Arbeit mit den oben aufgelisteten Prozessen: die hier entwickelten Modelle erlauben eine Anpassung an andere CVI-Varianten (siehe Abschnitt 2.2) durch Berücksichtigung weiterer Prozesse, die in Form zusätzlicher Terme in den Modellgleichungen auftreten.

## 2.4 Geometrien bei der CVI

Die im Rahmen von CVI Prozessen auftretenden geometrischen Strukturen können sehr unterschiedlich sein. In Abbildung 2.1 ist eine mögliche Substratgeometrie innerhalb eines CVI-Reaktors zu sehen, die mehrere Poren innerhalb eines ebenen Substrates aufweist. Verwendet werden ebenso unidirektionale Faserbündel (siehe Abbildungen 2.2 und 2.3) und Faserfilze (siehe Abbildung 2.4), bei denen keinerlei geordnete oder regelmäßige Struktur vorliegt. Eine erhebliche Schwierigkeit stellt die Integration von Ansätzen zur Modellierung solch komplexer Geometrien in die Modellierung der chemischen Gasphaseninfiltration dar. Gleichwohl ist dieser Schritt notwendig, um Simulationen für industriell verwendete Substratgeometrien durchführen zu können. Um gerade für solche komplexen Geometrien eine Verbesserung oder Optimierung des CVI Prozesses zu erreichen, ist ein grundlegendes Verständnis der elementar ablaufenden Prozesse und deren Wechselwirkung unerlässlich.

In Abbildung 2.5 sind einzelne, beschichtete Kohlenstofffasern zu sehen mit der charakteristischen inneren Struktur des konzentrisch auf den Fasern abgeschiedenen Kohlenstoffs. Anhand dieser Abbildung wird die Komplexität der Aufgabe, die Materialkonstanten für den entstandenen Werkstoff zu ermitteln, deutlich, da die unterschiedlichen Modifikationen des Kohlenstoffs im allgemeinen auch unterschiedliche Materialeigenschaften besitzen. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, dass die örtliche Verteilung des abgeschiedenen Materials bei der Modellierung der CVI ganz entscheidend ist, wenn das Ziel in der Vorhersage von Materialeigenschaften besteht.

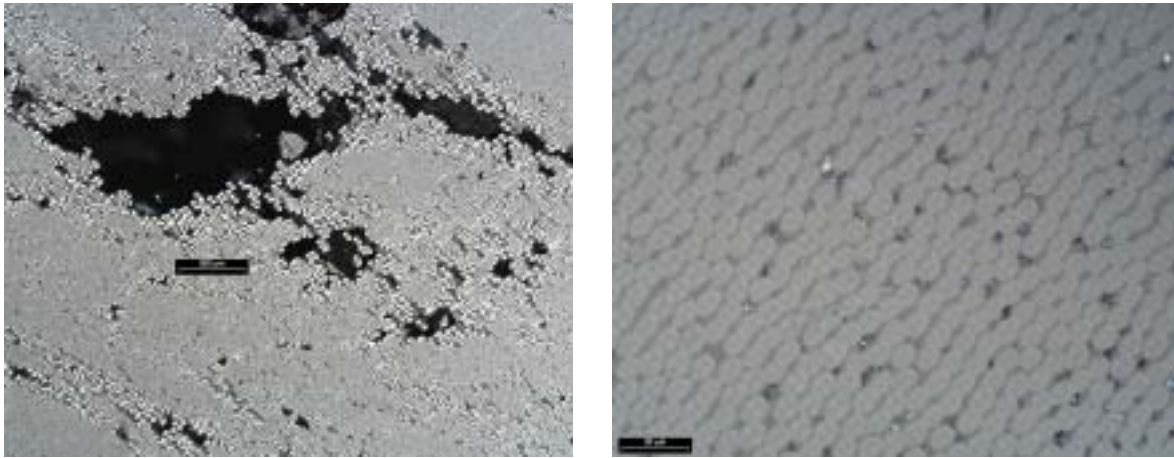


Abbildung 2.2: Ein unvollständig infiltriertes Faserbündel: Überblick (links, Maßstab:  $200\ \mu\text{m}$ ), ein Ausschnitt daraus (rechts, Maßstab:  $20\ \mu\text{m}$ )

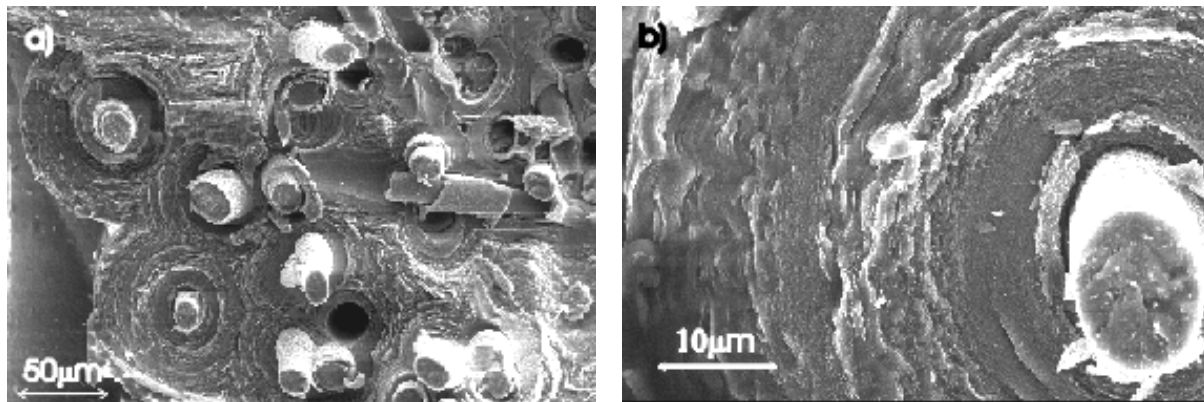


Abbildung 2.3: Bruchbilder infiltrierter Faserfilze

## 2.5 Stand der Forschung

Da die CVI zur Herstellung verschiedener Materialien mit großem Anwendungspotential verwendet werden kann, existieren bereits sehr viele Arbeiten darüber. Die Mehrheit dieser Arbeiten sind experimentell begründet und beschreiben Eigenschaften der mittels verschiedener CVI-Varianten hergestellten Werkstoffe [13, 64, 111, 125, 128, 129, 159, 179, 180, 185, 186, 187]. Daneben finden sich viele theoretische Untersuchungen zur Beschreibung des CVI Prozesses.

Vielen dieser theoretischen Arbeiten zur CVI bieten Ansätze zu einer kritischen Betrachtung der verwendeten Modelle:

- eine sehr vereinfachte Beschreibung der chemischen Reaktionen innerhalb der Gasphase und zum Teil keine Differenzierung zwischen Gasphasen- und Oberflächenreaktionen
- Annahme stationärer Verhältnisse in der Gasphase, also Vernachlässigung der Auswirkungen der Geometrieänderungen des Substrates und der Gasphase auf die Prozesse in der Gasphase (z.B. die Transportprozesse)
- nur Aussagen über Porosität des Materials, aber keine Bestimmung der Position (und Geometrie) der Substratoberfläche

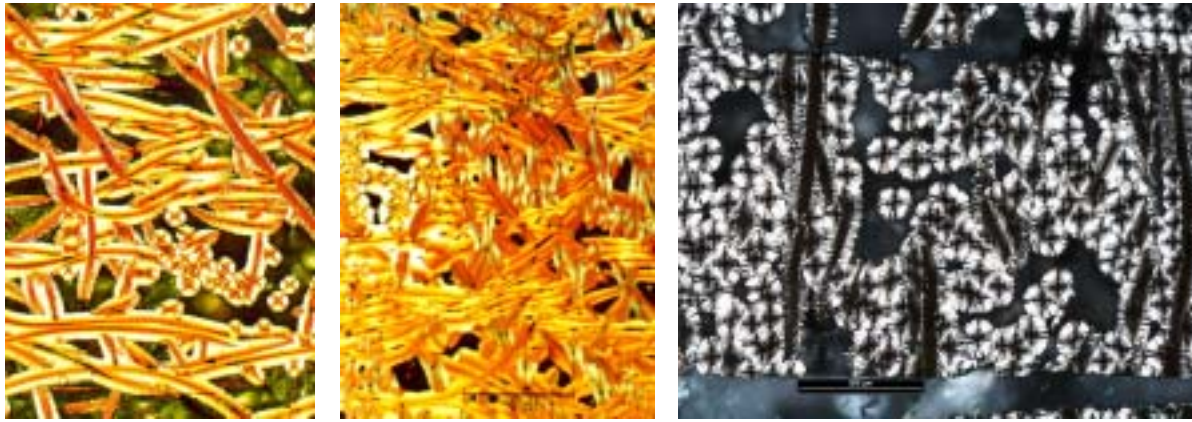


Abbildung 2.4: Aufnahmen unvollständig infiltrierter Faserfilze unter Verwendung der Polarisationslichtmikroskopie. Die ursprünglichen Fasern können von der Beschichtung noch unterschieden werden (Maßstab mittleres Bild:  $500 \mu\text{m}$ , Maßstab rechtes Bild:  $200 \mu\text{m}$ )

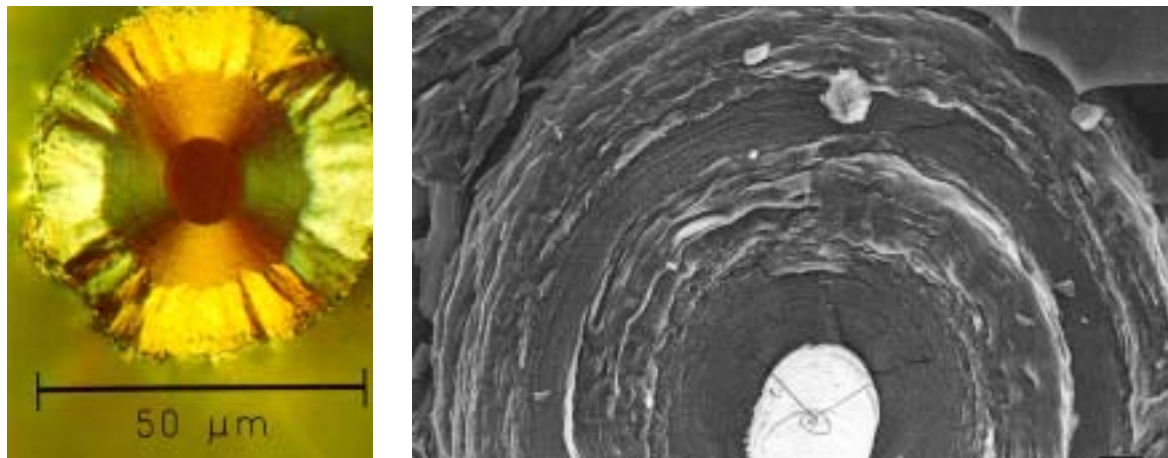


Abbildung 2.5: Aufnahmen einzelner beschichteter Kohlenstofffasern

- keine Berücksichtigung des Einflusses der Krümmung der Substratoberfläche auf die Abscheidung

Im Folgenden werden diese Punkte anhand konkreter Referenzen ausgeführt.

Bei den allermeisten Simulationen des CVI-Prozesses werden nur sehr vereinfachte Reaktionsschemata verwendet, die fast ausnahmslos eine direkte Reaktion des gasförmigen Eduktes zum abgeschiedenen, festen Produkt beschreiben. Dies trifft unabhängig vom im beschriebenen CVI-Prozess verwendeten Material zu. Im Fall der Abscheidung pyrolytischen Kohlenstoffs aus Methan wird



verwendet [94, 118, 119, 121] und im Fall des Siliziumkarbid [48, 54, 79, 80, 93, 123, 126, 144, 158, 160, 176, 181] die Globalreaktion



Diese sehr vereinfachte Darstellung der Chemie berücksichtigt den aktuellen Kenntnisstand über die ablaufenden Reaktionen nur unzureichend. Betrachtet man entsprechende Arbeiten zur Simulation der CVD verschiedener Materialien, so ist zu konstatieren, dass in vielen dieser Arbeiten sehr umfangreiche Reaktionsschemata verwendet werden [2, 20, 58, 59, 60, 71, 72, 73, 89, 99, 100, 153, 182, 183, 192], wobei

in manchen Fällen sogar konkret zwischen den Gasphasenreaktionen und den Reaktionen an der Substratoberfläche unterschieden wird [2, 71, 72, 153].

Gerade für den Fall der CVI von Kohlenstoff aus Methan sind Ansätze für umfangreiche Reaktionsschemata bekannt [7, 10, 33, 37, 38, 50, 51, 52, 63, 70, 75, 116, 132, 145, 171], die zumindest die Dekomposition des Methans in der Gasphase und die nachfolgende Bildung höherer Kohlenwasserstoffe (bis zu einer gewissen Größe der Kohlenwasserstoffe) infolge Aufbaureaktionen viel realistischer (und zum Teil auch in vielfacher Weise validiert [116]) beschreiben können als die direkte Reaktion (2.1). Ebenso sind im Fall der Siliziumkarbid-Abscheidung aus MTS in der chemischen Literatur Arbeiten veröffentlicht, die anstelle der Globalreaktion (2.2) umfangreiche Reaktionsschemata vorschlagen [1, 3, 30, 81, 133, 134].

In [7] wurde der Einfluss der Rückvermischung auf den Zerfall des Methans untersucht. Dabei wurden umfangreiche und stöchiometrische Reaktionsschemata verwendet, die auf Arbeiten von ROSCOE und THOMPSON [145] bzw. DEAN [63] beruhen. Zur Lösung der resultierenden Gleichungen wurde eine Finite-Volumen-Methode implementiert, die auf ein nichtlineares Gleichungssystem führt. Unter Verwendung der NEWTON-RAPHSON-Methode wurden die entsprechenden Systeme numerisch gelöst. Anhand dieser Arbeit wird klar, dass aus Sicht der Numerik die Verwendung umfangreicher Reaktionsschemata keine prinzipiellen Schwierigkeiten bereitet.

Bei vielen Arbeiten zur Simulation des CVI-Prozesses wird darüber hinaus die Annahme getroffen, dass die Konzentrationen der Spezies in der Gasphase stationär sind, und mit dem Hinweis auf die deutlich langsamer als die Gasphasenreaktionen ablaufenden Abscheidungsreaktionen gerechtfertigt [33, 48, 54, 55, 79, 80, 82, 90, 93, 94, 95, 113, 117, 154, 168, 181, 191]. Als Folge dieser Annahme werden in den die Prozesse in der Gasphase beschreibenden Differentialgleichungen die zeitlichen Ableitungen vernachlässigt. Im allgemeinen Zusammenhang von Diffusionsproblemen mit einem sich bewegendem Rand wurde bereits Anfang der sechziger Jahre erkannt, dass die Annahme der Stationarität nicht immer zutreffend ist [34]. Dies ist eine im Fall der CVD durchaus sinnvoll erscheinende Annahme, die allerdings im Fall der CVI ein ganz entscheidenden Aspekt unberücksichtigt lässt. Aufgrund der stetigen Abscheidung festen Materials an der Substratoberfläche ändert sich die Geometrie lokal und diese zeitliche Änderung der Substratoberfläche hat Auswirkungen auf die Transportprozesse, oder numerisch formuliert: beeinflusst die Werte der Transportkoeffizienten. Im einfachsten Fall verändern sich lokal die Diffusionskoeffizienten, wenn zum Beispiel eine zylinderförmige Pore infiltriert wird, weil aufgrund der aufwachsenden Schicht der Durchmesser der Pore immer kleiner wird und damit der Wert des Knudsen-Diffusionskoeffizienten ebenso. Die lokale Änderung der Geometrie kann genauso in anderen Situationen und Geometrien zu einer Änderung des Strömungsprofil führen. Die Änderung der Transportprozesse bedeutet nicht sofort eine Änderung der Zusammensetzung der Gasphase, aber kann nur mitberücksichtigt werden, wenn in den entsprechenden Differentialgleichungen die partiellen Ableitungen nach der Zeit verbleiben und nicht vernachlässigt werden. Im Rahmen einer Modellierung eines CVI-Prozesses unter Berücksichtigung der zeitlichen Evolution der Abscheidungsprofile kann eine solche Annahme stationärer Verhältnisse in der Gasphase nicht verwendet werden.

In vielen Arbeiten werden als Ergebnisse der Simulation des CVI-Prozesses nur globale Aussagen über die Porosität des verwendeten Materials getroffen, zumeist in Abhängigkeit der gesamten Infiltrationsdauer. Hierbei wird unter Porosität der relative Anteil des noch nicht infiltrierten Volumens am ursprünglich zur Verfügung stehenden Volumens verstanden. Durch die Angabe solcher globaler oder integraler Größen ist jedoch in keinsten Weise die örtliche Verteilung des abgeschiedenen Materials berücksichtigt. Das einfache Beispiel einer in zwei Raumdimensionen beschriebenen, zylinderförmigen Pore, die global gesehen eine Porosität von 50 % aufweist, zeigt dies deutlich (siehe Abbildung 2.6). Durch die Verwendung integraler Werte für die Porosität kann die Frage nach den Bedingungen zur vollständigen Infiltration einer gegebenen porösen Struktur nicht beantwortet werden. Es ist aber gerade dieser Punkt, der im Rahmen der CVI-Modellierung besondere Aufmerksamkeit verdient. Aus der Angabe der globalen Porosität für eine Struktur mit vielen einzelnen Poren kann auf die lokalen Porositäten der Einzelporen nicht geschlossen werden. Es ist in solchen Fällen nicht unterscheidbar, ob manche der Poren bereits vollständig infiltriert sind oder andere gar am Poreneingang oder im mittleren Bereich „zusammengewachsen“ sind. Letzteres bedeutete, dass sich die Porosität einer solchen Pore wenn überhaupt dann nur noch in sehr geringem Maße verringern (und damit den Infiltrationsgrad steigern) ließe. Infolgedessen ist die Korrelation zwischen globaler Porosität und gesamter Infiltrationsdauer sehr fragwürdig, nicht eindeutig und ohne Aussage-



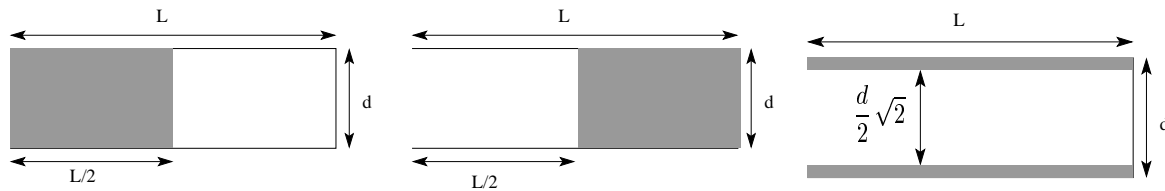


Abbildung 2.6: Mögliche Verteilung des abgeschiedenen Materials in einer in zwei Raumdimensionen beschriebenen, zylinderförmigen Pore mit einer Porosität von 50 %

kraft, wenn nur global berechnete Werte zugrunde gelegt werden. Vor allem aber im Hinblick auf die industriellen Anwendungen (also die Eigenschaften des mittels der CVI produzierten Werkstoffs) muss eine Beurteilung der lokalen Infiltration der gegebenen porösen Struktur erfolgen.

In diesem Zusammenhang ist auch die Frage nach Bedingungen einer vollständigen Infiltration einer gegebenen Struktur wichtig. Diese Frage kann aber allein durch Angabe von Porositäten, selbst wenn diese ortsabhängig berechnet werden, letztlich nicht entschieden werden. Unausweichlich ist hierfür die Bestimmung der Position der Grenzfläche zwischen der Gasphase und der festen Phase und damit der Geometrie der Substratoberfläche.

Es gibt erste Arbeiten, die die lokale Verteilung des abgeschiedenen Materials bestimmen und sich mit der Frage der vollständigen Infiltration eines gegebenen porösen Substrates in zwei Raumdimensionen beschäftigen [90, 91, 92, 93]. In diesen Arbeiten wird die Problematik eines freien Randes zwischen Gasphase und Substratoberfläche erkannt (siehe Kapitel 3) und eine Level-set-Gleichung [131, 157] gekoppelt mit der Laplace-Gleichung für die Konzentration gelöst. Allerdings werden in diesen Arbeiten stationäre Konzentrationen in der Gasphase angenommen und keinerlei chemische Reaktionen oder Konvektion berücksichtigt. Darüber hinaus werden konstante Werte für die Diffusionskoeffizienten verwendet.

In [105, 106, 107, 108, 109] wird die chemische Gasphaseninfiltration pyrolytischen Kohlenstoffs als freies Anfangs-Randwert-Problem betrachtet. Dieser Ansatz erlaubt die systematische Korrelation zwischen Prozessbedingungen und lokaler Form der Abscheidungsprofile. In [176] wird die CVI von SiC als scharfes Grenzflächenproblem betrachtet und die zeitliche Evolution des Randes wird in das entwickelte, eindimensionale Modell integriert.

Erste Ansätze einer analytischen Behandlung der CVI sind zu verzeichnen [47, 66, 67], die jedoch mindestens einen der oben beschriebenen Nachteile in den verwendeten Modellen aufweisen. Die gefundenen analytischen Resultate werden für eine Optimierung des CVI Prozesses verwendet

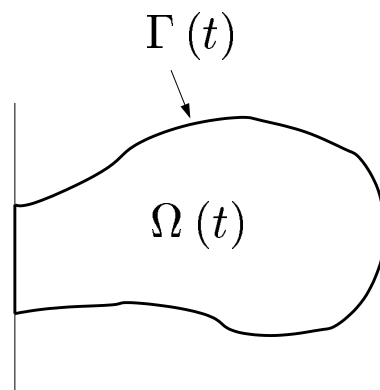


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der geometrischen Verhältnisse in [115]

In [115] wird das bei der chemischen Gasphaseninfiltration einer einzelnen zylinderförmigen Pore auftretende freie Anfangs-Randwert-Problem analytisch untersucht, für den Fall der in Abbildung 2.7 dargestellten geometrischen Verhältnisse. Die Aussage der Eindeutigkeit und Existenz der Lösung des freien Anfangs-Randwert-Problems ist hier unter stärkeren Voraussetzungen erzielt worden wie zum Beispiel konstanter Werte der Diffusionskoeffizienten und einer speziellen in den Konzentrationen der Spezies linearen Form der Reaktionsbeiträge.

Der Einfluss der Krümmung der Substratoberfläche auf die Wachstumsgeschwindigkeit der abgeschiedenen Schicht ist bisher nur in [90, 115] berücksichtigt worden.

# Kapitel 3

## Über freie Anfangs-Randwert-Probleme

### 3.1 Einleitung

#### 3.1.1 Problemstellung

Dieses Kapitel behandelt die Klasse der freien Anfangs-Randwert-Probleme (FARWPe), die sich sowohl in ihrer Formulierung als auch in den Verfahren zur numerischen Lösung zum Teil sehr deutlich von den „gewöhnlichen“ Anfangs-Randwert-Problemen (ARWPen) unterscheiden: das Gebiet, in welchem die regierende Differentialgleichung zur Beschreibung der physikalisch ablaufenden Prozesse definiert ist, ist explizit zeitabhängig aufgrund der Bewegung des Randes. Zur Beschreibung dieser Bewegung ist eine weitere Gleichung notwendig. Die üblichen Anfangs- und Randbedingungen werden dann erweitert um entsprechende Anfangsbedingungen für den freien Rand und Randbedingungen auf dem freien Rand selbst. Speziell sollen FARWPe behandelt werden, bei denen die Differentialgleichung auf dem zeitabhängigen Gebiet parabolisch ist. Solche FARWPe werden wir im Folgenden der Einfachheit kurz als *parabolische FARWPe* bezeichnen.

Es ist anzumerken, dass die englische Terminologie die Fachbegriffe des *free boundary (value) problem* (FBP), des *moving boundary (value) problem* (MBP) und - wengleich wesentlich weniger häufig - auch noch des *free-moving boundary (value) problem* (FMBP) kennt. Erschwerend kommt hinzu, dass es keine einheitliche Definition dieser Problemklassen zu geben scheint, denn es existieren unterschiedliche Klassifizierungen: nach CRANK [62] werden stationäre Probleme, in denen der Rand des Gebietes a priori nicht bekannt ist und als Teil der Lösung bestimmt werden muss, als FBPs bezeichnet, wohingegen unter MBPs transiente Probleme verstanden werden. TARZIA [170] differenziert die Probleme je nach der Klasse der regierenden Differentialgleichung: in FBPs treten stets elliptische Differentialoperatoren auf, während parabolische Differentialgleichungen im Fall von MBPs zu lösen seien.

Zusätzlich wird oft die Bezeichnung Stefan-Problem verwendet in Ehren der Arbeiten von STEFAN, der schon Ende des 19. Jahrhunderts das Schmelzen der polaren Eiskappe untersuchte [166]. Viele Facetten von Stefan-Problemen sind detailliert in der Monographie von RUBINSTEIN [147] oder im Buch von MEIRMANOV [114] sowie in [146] beschrieben.

Aus diesen Gründen wird in dieser Arbeit auf eine englische Bezeichnung verzichtet und konsequent von einem freien Anfangs-Randwert-Problem gesprochen.

Eine umfassende Literatursammlung zum Themenkomplex der freien Anfangs-Randwert-Probleme speziell für das Problem der Wärmeleitung wurde von TARZIA zusammengestellt [170].

In diesem Kapitel erfolgen zunächst einige historische Anmerkungen. Obwohl die in dieser Arbeit vorgestellten Modelle keine Stefan-Probleme umfassen, ist ein Blick auf Klassifikationen von Stefan-Aufgaben sinnvoll (da diese sich prinzipiell auf FARWPe übertragen lassen), ehe die allgemeine Formulierung parabolischer FARWPe vorgestellt wird. Danach werden kurz numerische Lösungsverfahren für FARWPe

vorgestellt und zum Abschluss exemplarisch einige Beispiele FARWPe aus der Kontinuumsmechanik besprochen.

### 3.1.2 Historisches

Die erste Behandlung solcher Probleme geht wohl auf LAMÉ und CLAPYRON [103] bis in das Jahr 1831 zurück. Darin wurde das Problem der Abkühlung und Kristallisation einer Flüssigkeit in der Halbebene  $x > 0$  bearbeitet bei fester Temperatur am Rand bei  $x = 0$ . LAMÉ und CLAPYRON fanden, dass die Dicke der auskristallisierten Schicht proportional zur Wurzel der Zeit ist.

STEFAN veröffentlichte 1889 eine Reihe von Arbeiten [161, 162, 163, 164], unter anderem zur Untersuchung des Schmelzens von Eis, die in [165, 166] ihre Fortsetzung fanden. Diese erlangten im Gegensatz zu [103] mehr Beachtung.

STEFAN untersuchte in [166] den Prozess der Eisbildung in einem See in Form eines eindimensionalen FARWPs für die Wärmeleitungsgleichung, basierend auf dem zweiten Fickschen Gesetz zur Beschreibung der Diffusion:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t}(t, x) = k^2 \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2}(t, x), \quad 0 < x < h(t), \quad t > 0, \quad (3.1)$$

$$\frac{dh}{dt}(t) = \left(\frac{kc}{\lambda}\right) \frac{\partial \Theta}{\partial x}(t, x = h(t)), \quad t > 0, \quad (3.2)$$

wobei  $\theta(t, x)$  die Temperatur zur Zeit  $t$  in der Tiefe  $x$  des Sees darstellt und  $h(t)$  die Position der sich bewegenden Grenzfläche zwischen Eis und Wasser, die gleichzeitig die Dicke der Eisschicht angibt.  $k$  steht für den Wärmeleitungskoeffizienten von Eis,  $c$  für die spezifische Wärme von Eis und  $\lambda$  für die latente Wärme des Wassers. Entsprechende Anfangs- und Randbedingungen vervollständigen das Problem. STEFAN präsentierte analytische Lösungen in zwei Spezialfällen:

- 1) bei konstanter, negativer Temperatur an der Wasseroberfläche:  $\theta(t, x = 0) = -a < 0$ :  
Es ergibt sich für die Bewegung der Eis-Wasser-Grenzfläche

$$h(t) = \kappa_1 \sqrt{t}.$$

mit einer Konstanten  $\kappa_1$ ,  $[\kappa_1] = \text{ms}^{-1/2}$ .

- 2) Im zweiten Fall lautete der Ansatz für die allgemeine Lösung

$$\Theta(t, x) = \frac{A}{a} (\exp\{at - mx\} - 1) \quad (3.3)$$

mit zu bestimmenden Werten der Konstanten  $a$ ,  $A$  und  $m$ . Für

$$a = km^2 \quad \text{und} \quad a = -A \frac{c}{\lambda}$$

stellt (3.3) eine Lösung des Stefan-Problems dar und liefert eine in der Zeit lineare Bewegung der Eis-Wasser-Grenzfläche

$$h(t) = \kappa_2 t.$$

mit einer Konstanten  $\kappa_2$  mit  $[\kappa_2] = \text{ms}^{-1}$ , die als Geschwindigkeit interpretiert werden kann.

### 3.1.3 Klassifikation von Stefan-Aufgaben

Stefan-Aufgaben lassen sich einerseits nach der Anzahl der verschiedenen auftretenden bzw. beschriebenen Phasen im zu behandelnden Problem differenzieren:

- Ein-Phasen-Probleme: Bei solchen Problemen wird nur eine Phase beschrieben. Es können zwar weitere Phasen existieren, aber deren Beschreibung ist nicht Teil der Aufgabe.

- Mehrphasen-Probleme: Hier werden die Prozesse in mehr als einer Phase beschrieben. Das von STEFAN untersuchte Problem des Schmelzens von Eis ist ein Zwei-Phasen-Problem. Wird die Temperatur in diesem Problem in einer der beiden Phasen konstant gehalten (auf dem Wert der Schmelztemperatur), so reduziert es sich auf ein Ein-Phasen-Problem.

Eine andere Einteilung der Stefan-Aufgaben kann anhand der konkreten Formulierung des Problems getroffen werden, die alternativ als Eigenschaft der Grenze zwischen den betrachteten Phasen angesehen werden kann:

- klassische Formulierung: In Aufgaben dieser Art wird von einer scharfen Phasengrenze ausgegangen.
- Enthalpie-Formulierung: Sogenannte Mischphasen (im Englischen *mushy region*) als örtliche Gebiete sind bei dieser Formulierung nicht ausgeschlossen. Die scharfe Grenze ist also aufgeweicht.

Natürlich existieren über die hier angegebenen Kategorien weitere Möglichkeiten zur Einteilung der Stefan-Aufgaben. So könnte man unterscheiden nach der Anzahl der (zusammenhängenden) freien Rändern zwischen den Phasen (*single-front* oder *multi-front*) und natürlich nach der Anzahl der berücksichtigten Raumdimensionen (ein- oder mehrdimensionales Stefan-Problem). Diese Kriterien sind jedoch mehr technischer Natur, weshalb sie nur erwähnt werden.

Ein weiterer Ansatz zur Klassifikation ist die konkrete Form der Randbedingung auf dem freien Rand selbst. Im Fall des Stefan-Problems (3.1), (3.2) tritt die zeitliche Ableitung des freien Randes (in (3.2) also  $\frac{dh}{dt}$ ) auf. Solche Aufgaben werden, auf SACKETT [151] zurückgehend, als *explizites Stefan-Problem* bezeichnet, wohingegen bei *impliziten Stefan-Problemen* bei den Randbedingungen keine Ableitungen des freien Randes selbst auftreten (siehe auch [62, 170]).

Die hier angegebenen Klassifikationen wurden im Zusammenhang mit Stefan-Problemen geprägt (siehe zum Beispiel [114, 146, 147]), lassen sich aber problemlos zur Klassifikation freier Anfangs-Randwert-Aufgaben verwenden, die nicht Stefan-Probleme darstellen. Aus diesem Grunde werden wir im Verlauf dieser Arbeit auf die oben angegebenen Klassifikationen bei der Behandlung der hier entwickelten FARWPe Bezug nehmen.

## 3.2 Formulierung parabolischer freier Anfangs-Randwert-Probleme

Aus Gründen der einfacheren Notation beschränken wir uns auf die Beschreibung parabolischer FARWPe in einer räumlichen Dimension. Viele Probleme dieser Art treten auf bei der Beschreibung von Schmelz- oder Verfestigungsprozessen. Parabolische FARWPe können entweder Ein- oder Mehrphasen-Probleme sein; wird im Fall der Beschreibung eines Schmelzprozesses nur die flüssige Phase betrachtet, so erhält man ein Ein-Phasen-Problem. Hier werden wir uns ebenfalls aus Gründen einer einfacheren Notation auf Ein-Phasen-Probleme beschränken, da die wesentlichen Prinzipien bereits hier verdeutlicht werden können.

Die allgemeine Formulierung eines parabolischen Ein-Phasen-FARWPs lautet dann<sup>1</sup>:

Zu gegebenen  $t_{\max} > 0$ ,  $s_0 > 0$  und gegebenen Funktionen  $g(x)$ ,  $h(x)$  sind die Funktionen  $u = u(t, x)$  sowie  $s = s(t)$  zu bestimmen, die folgenden Bedingungen genügen:

$$Lu = 0 \quad \text{in } G = (0; t_{\max}) \times \Omega(t) \quad (3.4)$$

mit

$$\Omega(t) = (0; s(t)) \quad (3.5)$$

und einem (nicht notwendigerweise linearen) parabolischen Differentialoperator  $L$  (mindestens zweiten Grades bzgl. des Ortes), der sowohl Zeit- als auch Ortsableitungen enthält, und die zusätzlich die Anfangsbedingungen

$$s(0) = s_0, \quad (3.6)$$

$$u(0, x) = g(x), \quad x \in \Omega_0 \quad (3.7)$$

<sup>1</sup>Hier soll nicht auf die genauen Voraussetzungen an die Funktionen und Differentialoperatoren eingegangen werden. Auch werden keine Funktionenräume eingeführt.

und die Randbedingungen

$$(l_0 u)(t, 0) = 0, \quad (l_s u)(t, s(t)) = 0, \quad 0 < t < t_{\max} \quad (3.8)$$

erfüllen. Hier stehen  $l_0$  und  $l_s$  für geeignet definierte Differentialoperatoren, die ebenso nicht-linear sein dürfen. Die Bewegung des freien Randes  $s(t)$  wird ganz allgemein durch eine Relation der Form

$$F\left(t, s(t), \frac{ds}{dt}, u, \frac{\partial u}{\partial x}\right)\Bigg|_{x=s(t)} = 0, \quad 0 < t < t_{\max} \quad (3.9)$$

gegeben. Im Fall eines Stefan-Problems lautet dies

$$\frac{ds}{dt} = f(t, s(t)), \quad 0 < t < t_{\max}. \quad (3.10)$$

Gleichung (3.10) wird im Zusammenhang mit Stefan-Problemen oft als *Stefan-Bedingung* bezeichnet. In dieser Formulierung ist der freie Rand der rechte Endpunkt des Intervalls  $\Omega(t)$ .

Im Gegensatz zu den „gewöhnlichen“ ARWP ist in diesem Fall das raum-zeitliche Gebiet  $G$  explizit zeitabhängig und a-priori unbekannt, wobei die zeitliche Entwicklung des freien rechten Randes des örtlichen Gebietes durch die zusätzliche Differentialgleichung (3.9) determiniert wird und sich konsequenterweise zusätzliche Anfangsbedingungen (3.6) sowie die Randbedingung (3.8) ergeben, wobei letztere zumeist durch Betrachtungen der Energieerhaltung resultieren.

Es ist zu erwähnen, dass im Fall der hier betrachteten Ein-Phasen-Probleme auch andere Zeitabhängigkeiten des freien Ortsgebietes  $\Omega$  möglich sind, zum Beispiel

$$\Omega(t) = (s_1(t); S), \quad \text{mit } S \in \mathbb{R} \cup \{\infty\}, \quad (3.11)$$

$$\Omega(t) = (s_1(t); s_2(t)). \quad (3.12)$$

Im letzteren Fall ist das System der Gleichungen (3.4) bis (3.9) zu erweitern durch zusätzliche Anfangs- und Randbedingungen für bzw. auf dem zweiten freien Rand.

Das so in einer Raumdimension formulierte parabolische FARWP ist auf einem explizit zeitabhängigen örtlichen Gebiet  $\Omega(t)$  in einer Dimension definiert und weist einen freien Rand  $\Gamma(t)$  auf, der nur aus einem Punkt besteht, nämlich aus  $s(t)$  (oder im Fall eines Gebietes wie in (3.12) aus zwei Punkten  $s_1(t)$  und  $s_2(t)$ ). Der gesamte Rand des zeitabhängigen Gebietes  $\Omega(t)$

$$\partial \Omega(t) = \{0\} \cup \{s(t)\}$$

wird zerlegt in einen festen, zeitunabhängigen Anteil

$$\Gamma_{\text{fest}} = \{0\}$$

und den „wahren“ freien Rand

$$\Gamma(t) = \{s(t)\},$$

die beide zusammen (schnittmengenfrei) den gesamten Rand des Ortsgebietes bilden:

$$\Gamma_{\text{fest}} \cup \Gamma(t) = \partial \Omega(t) \quad \text{mit} \quad \Gamma_{\text{fest}} \cap \Gamma(t) = \emptyset.$$

Ist für eine konkrete Fragestellung die Verwendung eines Mehrphasen-Problems notwendig, so sind innerhalb jeder Phase Differentialgleichungen wie (3.4) zu formulieren und innerhalb jeder Phase eine entsprechende Funktion  $u_i$  zu finden. Der freie Rand ist dann Teil der Vereinigung der Ränder der einzelnen Phasen.

Analytische Lösungen freier Anfangs-Randwert-Probleme sind nur in den seltensten Fällen bekannt, weshalb den numerischen Lösungsmethoden besondere Bedeutung zukommt. Ausser der Arbeit von MERZ und RYBKA [115] sind dem Autor keine weiteren mathematischen Aussagen die Existenz und Eindeutigkeit der Lösung eines mit der CVI korrelierten FARWPs betreffend bekannt.

### 3.3 Numerische Lösungsverfahren

Die überwältigende Mehrheit physikalischer Prozesse in Natur und Technik kann modellhaft unter Verwendung einer einzelnen oder eines Systems partieller Differentialgleichungen (PDGL) beschrieben werden, welches je nach konkreter Problemstellung durch die Vorgabe von Anfangs- und Randbedingungen zu einem gewöhnlichen ARWP vervollständigt wird<sup>2</sup>. Die zur Modellierung und Simulation moderner Fragestellungen in der Kontinuumsmechanik verwendeten PDGL einschließlich der verwendeten Anfangs- und/oder Randbedingungen besitzen einen Komplexitätsgrad, der eine analytische Lösung in den allermeisten Fällen praktisch nicht erlaubt, so dass mathematisch basierte numerische Lösungsverfahren Anwendung finden.

Im folgenden Abschnitt sollen kurz die Grundzüge der wichtigsten numerischen Lösungsverfahren für partielle Differentialgleichungen behandelt werden. Ausführlicher wird nur auf die Methode der Finiten Differenzen eingegangen. Im Anschluss werden dann einige Lösungsverfahren speziell für FAWRPs vorgestellt.

#### 3.3.1 Numerische Lösung von Anfangs-Randwert-Problemen

Die vor allem im Ingenieurbereich verbreitetsten numerischen Lösungsverfahren von ARWP (also für PDGL oder Systeme von PDGL) sind die

- Methode der Finiten Elemente (*finite element method* – FEM) [12, 178];
- Randelementmethode (*boundary element method* – BEM) [39];
- Methode der Finiten Volumen (*finite volume method* – FVM) [74];
- Methode der Finiten Differenzen (*finite difference method* – FDM) [56, 174, 175].

Die bei weitem dominierende und industriell sehr verbreitete Methode ist die FEM. Dies begründet sich unter anderem auf die Möglichkeit, mittels kommerziell verfügbaren Software-Paketen Lösungen für Probleme mit selbst extrem komplexen Geometrien berechnen zu können. Die FDM stellt die älteste<sup>3</sup> der aufgezählten Methoden dar, die heute noch bei vielen Anwendungen in der Festkörpermechanik zur numerischen Lösung eingesetzt wird.

#### Methode der Finiten Elemente

Ausgehend von der PDGL wird bei der FEM zunächst eine sogenannte integralschwache Formulierung erzeugt. Dies geschieht durch Definition geeigneter Funktionenräume mit entsprechenden Innenprodukten (die zumeist über Integraldarstellungen definiert sind), wobei hierbei die Randbedingungen Berücksichtigung finden. Die integralschwache Formulierung des Problems entsteht dann, indem Innenprodukte mit einem beliebigen Element des Funktionenraums gebildet werden. Anstelle der Suche nach einer punktweise übereinstimmenden Lösung wird von der (im Sinne der Funktionalanalysis) schwachen Lösung „nur“ gefordert, dass die Innenprodukte übereinstimmen. Durch Wahl geeigneter, sogenannter Test- und Ansatzfunktionen des Funktionenraums entsteht aufgrund der Aufteilung des gesamten Gebietes in endlich viele Teilgebiete ein System mit nur noch endlich vielen Freiheitsgraden. Dies führt auf ein großdimensioniertes symmetrisches und schwach besetztes lineares Gleichungssystem, aus dem numerisch die schwachen Lösungen ermittelt werden.

Mit Hinblick auf FARWPe ist zu erwähnen, dass in vielen Fällen nur die Existenz schwacher Lösungen eines FARWPs gezeigt werden kann. Damit bietet sich die FEM zur numerischen Lösung solcher Probleme an.

---

<sup>2</sup>In diesem Abschnitt werden wir immer von einem Problem auf einem fest definierten, unveränderlichen Gebiet ausgehen. Hier sollen freien Ränder keine Rolle spielen.

<sup>3</sup>Eine fundamentale theoretische Arbeit von COURANT, FRIEDRICHS und LEWY erschien im Jahr 1928 [61], in der eine notwendige Bedingung zur Konvergenz eines Differenzenschemas für eine hyperbolische Differentialgleichung aufgestellt wurde.

### Randelementmethode

Bei der BEM treten im Gegensatz zur FEM die Unbekannten nur auf dem Rand des Gebietes auf. Im Allgemeinen ist daher die Vernetzung des Randes ausreichend. Letztlich resultiert ein voll besetztes lineares System mit deutlich weniger Freiheitsgraden als im Fall einer FEM-Lösung. Zur numerischen Lösung mittels BEM ist die Kenntnis einer Fundamentallösung unabdingbar.

### Methode der Finiten Volumen

Die FVM ist vorteilhaft, um explizit Erhaltungssätze zu erfüllen. Sie wird deshalb häufig bei Strömungsproblemen verwendet. Das Grundprinzip ist dem der FDM sehr ähnlich: das gesamte Gebiet wird in finite Volumina zerlegt. Die Integration der betrachteten PDGL, die räumliche Ableitungen in Form von Divergenzen aufweisen muss, über jedes dieser Volumen führt unter Anwendung des Integralsatzes von GAUSS zu Integralen über die Ränder des Volumens und damit zur Betrachtung der Flüsse durch die Randflächen. An dieser Stelle erfolgen Näherungen über den Integranden bzw. die Integrale über die Ränder gemäß bekannter Schemata (z.B. upwind-Schema, zentrales Differenzen-Schema, exponentielles Schema).

### Methode der Finiten Differenzen

Das Grundprinzip der FDM besteht in der Approximation der Differentialgleichung mittels einer Differenzgleichung (oder jeweils eines Systems entsprechender Gleichungen) mit endlich vielen Freiheitsgraden einschließlich eventuell gegebener Anfangs- und Randbedingungen. Danach wird die Lösung der Differenzgleichung oder des Systems von Differenzgleichung berechnet.

Dafür wird zunächst das Gebiet, auf welchem die Differentialgleichung Gültigkeit besitzt, diskretisiert und ein Gitter erstellt, dessen Punkte die Stellen sind, an denen Näherungswerte für die exakte Lösung berechnet werden. In zwei Raumdimensionen zum Beispiel werden  $\Delta x$  und  $\Delta y$  festgelegt und damit die Gitterpunkte  $(n, m) = (n \Delta x, m \Delta y)$  mit  $n = 1, \dots, N$  und  $m = 1, \dots, M$  mit gegebenen Werten von  $N$  und  $M$  determiniert. Die Approximation der Differentialgleichung und der Anfangs- und Randbedingungen geschieht durch Substitution der auftretenden Differentialquotienten durch geeignet gewählte Differenzenquotienten. Unter Berücksichtigung der Formel von Taylor können die Ausdrücke der Differenzenquotienten der zugehörigen Fehlerordnung bestimmt werden. Die Wahl der verwendeten Differenzenquotienten und der Regularität der Lösung bestimmen in ganz entscheidender Weise die maximale Fehlerordnung, die erzielt werden kann<sup>4</sup>.

Beispiele solcher Differenzenquotienten mit zugehörigen Fehlerordnungen sind im Fall der Approximation der ersten Ableitung einer Funktion  $f(x)$  mit  $x \in \mathbb{R}$

- vorwärtiger Differenzenquotient: Fehlerordnung  $\mathcal{O}(\Delta x)$

$$\frac{\partial f}{\partial x}(x) \approx \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}, \quad (3.13)$$

- rückwärtiger Differenzenquotient: Fehlerordnung  $\mathcal{O}(\Delta x)$

$$\frac{\partial f}{\partial x}(x) \approx \frac{f(x) - f(x - \Delta x)}{\Delta x}, \quad (3.14)$$

- zentraler Differenzenquotient: Fehlerordnung  $\mathcal{O}(\Delta x^2)$

$$\frac{\partial f}{\partial x}(x) \approx \frac{f(x + \Delta x) - f(x - \Delta x)}{2 \Delta x}. \quad (3.15)$$

Je nach der Art der verwendeten Differenzenquotienten entsteht entweder ein sogenanntes explizites Differenzschema, welches die direkte Berechnung noch nicht bekannter Funktionswerte an Gitterpunkten aus ausschließlich bekannten Daten erlaubt, oder ein implizites Differenzschema, welches die Lösung

<sup>4</sup>Durch eine geschickte Wahl der Gitterabstände kann sich unter Umständen eine geringere Fehlerordnung ergeben.



eines großen Gleichungssystems erfordert zur Berechnung neuer Funktionswerte. Die Eigenschaft der Linearität oder Nichtlinearität der partiellen Differentialgleichung findet sich wieder, wenn im Fall eines impliziten Differenzschemas nach dem Einsetzen der Differenzenquotienten ein entsprechend lineares oder nichtlineares Gleichungssystem für die Funktionswerte an den Gitterpunkten entsteht. Zu dessen Lösung sind hinreichend viele Algorithmen entwickelt und im Rahmen kommerzieller oder frei verfügbarer numerischer Bibliotheken implementiert, die je nach Eigenschaften dieses Gleichungssystems (z.B. lineares, symmetrisches System) auszuwählen sind.

Aus mathematischer Sicht lassen sich die Anforderungen an sinnvoll konstruierte Differenzschemata mittels der Begriffe Konsistenz und Stabilität beschreiben. Die Konsistenz besagt, dass bei immer feiner werdender Diskretisierung (also in zwei Raumdimensionen für  $\Delta x \rightarrow 0$  und  $\Delta y \rightarrow 0$ ) unabhängig voneinander das Differenzschema in die Differentialgleichung einschließlich der Anfangs- und Randbedingungen übergehen soll. Die Stabilität eines Differenzschemas garantiert, dass bei Abweichungen in den Vorgaben der Anfangs- und Randbedingungen die folglich in der numerischen Lösung auftretenden Abweichungen beschränkt bleiben. Diese beiden Eigenschaften sind in vielen Fällen mittels einer exakten mathematischen Analyse nachweisbar.

Die entscheidende Frage, wie gut die numerische Lösung nun die exakte Lösung des Problems approximiert, wird mathematisch im Begriff der Konvergenz beschrieben: ein Differenzschema ist konvergent, wenn die Norm der Differenzen der Lösung des Differenzschemas und der analytischen Lösung der Differentialgleichung mit Anfangs- und Randbedingungen bei immer weiterer Verfeinerung der Diskretisierung gegen Null strebt. Das Theorem von LAX beschreibt den Zusammenhang zwischen Konsistenz, Stabilität und Konvergenz [102, 174]: ein konsistentes Differenzschema ist genau dann konvergent, wenn es stabil ist. Diese Aussage erlaubt, den Nachweis der Konvergenz eines gegebenen Differenzschemas auf dem meist praktikableren Umweg der Konsistenz und Stabilität.

Diese kurze Darlegung grundlegender Eigenschaften der FDM bezog sich auf Anfangs- bzw. Anfangs-Randwert-Probleme mit festem Rand. Verfahren zur numerischen Lösung freier Anfangs-Randwert-Probleme werden im folgenden Kapitel beschrieben.

### 3.3.2 Numerische Lösung freier Anfangs-Randwert-Probleme

Wie bereits oben erwähnt sind analytische Lösungen nur für ganz spezielle FARWPe bekannt. Die in Abschnitt 3.4 aufgelisteten Beispiele solcher Probleme in der Kontinuumsmechanik geben einen Einblick, dass diese in vielen modernen Fragestellungen eine wichtige Rolle spielen und folglich die Differentialgleichungen innerhalb des zeitabhängigen Gebietes einen gewissen Grad an Komplexität aufweisen. Die rasante Entwicklung im Hardware-Bereich, die die Verfügbarkeit immer größerer und leistungsfähiger (Groß-)Rechner nach sich gezogen hat und immer noch zieht, ermöglicht eine numerische Lösung von Problemen solcher Komplexität, die vor noch gar nicht allzu langer Zeit als praktisch nicht lösbar betrachtet wurden bzw. für die hinreichend wenige analytische Aussagen existieren.

Zur numerischen Lösung FARWPe können die oben genannten Methoden für die Lösung von PDGLs auf festen Gebieten nicht direkt bzw. nur in Varianten angewandt werden. Im folgenden soll eine kurze Zusammenstellung verschiedener Ansätze zur numerischen Lösung freier Anfangs-Randwert-Probleme gegeben werden (siehe z.B. [62, 190]).

Diese lassen sich grob einteilen in sogenannte *Front-tracking-methods*, bei denen die Position des freien Randes explizit in jedem Zeitschritt bestimmt wird (welches deutliche Konsequenzen für den numerischen Algorithmus bedeutet), und in *front-fixing-methods*, die Koordinaten-Transformationen vorsehen, um im neuen System ein festes und „rechtwinkliges“ Gebiet zu erhalten. Bei diesen Klassen ist das Problem der räumlichen Ableitungen auf dem freien Rand (siehe z.B. die ursprüngliche Form der Stefan-Bedingung (3.9)) die prinzipielle Schwierigkeit, die selbst mittels der Koordinaten-Transformationen nicht vollständig beseitigt werden kann. Die *fixed-domain-methods* setzen genau bei diesem Punkt an und zielen darauf ab, diese Form der Stefan-Bedingung umzuschreiben in eine andere Gleichungsform, die dann über einem gesamten, festen Gebiet definiert ist.

### Front-tracking-Methoden

#### Methoden mit festen Gittern

Hier wird ein festes Gitter sowohl bzgl. des Ortes als auch bzgl. des Raumes gewählt und ein Differenzenschema entwickelt. Dabei darf aus Stabilitätsgründen der freie Rand während eines Zeitschrittes nicht mehr als die Strecke eines räumlichen Inkrements zurücklegen. Folglich bedeutet dies eine Beschränkung der Größe der einsetzbaren Zeitschritte (da die Ortsintervalle aus Genauigkeitsgründen nicht zu grob gewählt werden dürfen) mit all den daraus resultierenden Konsequenzen für Speicherbedarf und CPU-Zeit. Modifikationen der Intervalle in der Umgebung des sich bewegenden Randes stellen einen möglichen Ausweg dar.

#### Methoden mit variablen Gittern

Zur Vermeidung der Nachteile der Methoden mit festen Gittern können entweder veränderliche Zeit- und/oder veränderliche räumliche Inkremente definiert werden. Im Fall variabler räumlicher Inkremente ergeben sich numerische Probleme, wenn zu Beginn der Berechnungen der freie Rand sich in großer Nähe zu einem festen Rand befindet. Werden variable Zeitschritte gewählt, so müssen diese bei sehr kleinen Geschwindigkeiten des freien Randes entsprechend groß gewählt werden, welches zu großen Fehlern bei der Bestimmung der gesuchten Größen mittels Rekursionsformeln oder Backward-Euler-Diskretisierungen führen kann.

Basierend auf a posteriori Fehlerschätzern gibt es vor allem bei der Verwendung der FEM das bekannte Verfahren des *adaptive meshing*, einer Anpassung und Neukonstruktion des räumlichen Netzes zu jedem betrachteten Zeitschritt. Die Kriterien für die Netzverfeinerungen sind nicht zwangsläufig nur die Verhältnisse in der Nähe des sich bewegenden Randes, sondern können jegliche großen Schwankungen der zu bestimmenden Größen sein. In diesem Sinne ist diese Variante allgemeiner als die einfache Wahl variabler räumlicher Diskretisierungen unter Verwendung finiter Differenzen.

Numerische Lösungen freier Anfangs-Randwert-Probleme mittels der Methode der Finiten Elemente sind unter anderem in [167] (siehe oben) praktiziert worden. Es existieren auch Ansätze, Problemstellungen mit sich bewegenden Rändern mit der Randelementmethode numerisch zu lösen. In [139] wird das Problem der Diffusion eines Fremdstoffes im Erdreich untersucht, das auf eine Diffusionsgleichung mit konstanten Diffusionskoeffizienten in zwei räumlichen Dimensionen führt. Die Stefan-Bedingung für die Evolution des freien Randes enthält hier die örtlichen Konzentrationsgradienten. Die Anwendung der Randelementmethode führt auf eine Volterrasche Integralgleichung.

### Front-fixing-Methoden

Anstelle des Versuchs, die Position des freien Randes explizit zu bestimmen, kann diese durch geeignete Transformationen fixiert werden. Das ist die grundlegende Idee der sogenannten *front-fixing-methods*.

Als klassischen Vertreter dieser Methoden ist im Fall eines eindimensionalen Problems die LANDAU-Transformation [62, 104] zu zitieren,

$$\xi = \frac{x}{s(t)}, \quad (3.16)$$

mit dem Ziel eines in  $(t, \xi)$  formulierten, „gewöhnlichen“ Anfangs-Randwert-Problems mit

$$\xi \in \Omega(t) = (0, 1). \quad (3.17)$$

Diese Methode liefert, wie schnell deutlich wird, eine deutlich komplexere Struktur des sich aus  $L$  ergebenden, nun in jedem Fall nichtlinearen Differentialoperators: allein schon der „einfache Operator“

$$L = \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x}$$

ergibt, ausgedrückt mittels der Koordinaten  $t$  und  $\xi$

$$L = \frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{s(t)} \frac{\partial}{\partial \xi} - \frac{\xi}{s(t)} \frac{ds}{dt} \frac{\partial}{\partial \xi}.$$

Die gesamten Konsequenzen, die aus der Nichtlinearität des resultierenden Differentialoperators selbst für das „gewöhnliche“ Anfangs-Randwert-Problem in  $(t, \xi)$  resultieren (einerseits analytische Aussagen

über Eigenschaften der Lösung des Problems als auch numerisch ein deutlich größerer Aufwand) sind der Grund, warum diese Transformation nicht zum Standard der Lösung eines FARWPs geworden ist.

Im Fall eines mehrdimensionalen FARWPs bedeutet die Übertragung dieses Konzepts, dass die Koordinaten-Transformationen das ursprünglich kartesische System in ein krummliniges (unter Umständen noch nicht einmal orthogonales) System überführen, in welchem dann allerdings das Gebiet fest und „rechteckig“ bzgl der neuen Koordinaten ist. Aufgrund der Zeitabhängigkeit der Transformation bedeutet dies, dass im krummlinigen System in jedem Zeitschritt das Gitter auf dem rechtwinkligen, festen Gebiet neu erstellt werden muss. Natürlich werden die Gleichungen wie im oben dargestellten Fall der LANDAU-Transformation (3.16) wesentlich komplexer, ebenso wie die Anfangs- und Randbedingungen.

### Fixed-domain-Methoden

#### Enthalpiemethoden

Das prinzipielle Vorgehen soll anhand des Stefan-Problems kurz beschrieben werden. Grundlegend ist die Definition einer Enthalpie-Funktion, die den gesamten Wärmehalt repräsentiert, also die spezifische Wärme innerhalb der einzelnen Phasen sowie die latente Wärme, die für die Phasenumwandlung notwendig ist. Diese Funktion besitzt natürlich an der Stelle des sich bewegenden Randes eine Unstetigkeit, einen Sprung. Aus diesem Grunde wird versucht, konsequent auf eine integrale oder sogar schwache Formulierung des gesamten Problems überzugehen, in der diese und andere Unstetigkeiten keine prinzipiellen Schwierigkeiten darstellen.

Für den Fall, dass der Phasenübergang aus physikalischen Gründen zum Beispiel nicht nur für genau eine Temperatur, sondern innerhalb eines ganzen Temperaturbereichs stattfinden kann, entsteht ein ganzes Zwischengebiet. Eine sinnvolle Definition einer Funktion, die der Enthalpie-Funktion des Stefan-Problems entspricht, weist dann keine Sprünge mehr auf, sondern höchstens noch Unstetigkeiten in der ersten räumlichen Ableitung (also Knicke in der Funktion selbst).

Aus diesem Grunde werden alle Methoden, die auf eine schwache Formulierung eines FARWPs führen, heute als Enthalpiemethoden bezeichnet. Zur konkreten numerischen Lösung bietet sich bei vorliegenden schwachen Formulierungen die FEM an.

#### Variationsungleichungen

Eine von den bisher vorgestellten Varianten deutlich abweichende Methode ist die Verwendung von Variationsungleichungen. Hierbei wird das FARWP in Form einer Variationsungleichung dargestellt. Die Ausdrücke beziehen sich stets auf feste Gebiete (die bei der Definition der Funktionenräume und der zugeordneten Innenprodukte auftreten). Die Klassifikation von Variationsungleichungen ist der von PDGL angelehnt, so dass FARWP<sub>e</sub> oftmals auf parabolische Variationsungleichungen führen. Die numerische Lösung kann so unter Verwendung bekannter Verfahren der quadratischen Programmierung erhalten werden.

## 3.4 Beispiele freier Anfangs-Randwert-Probleme in der Kontinuumsmechanik

Beispiele freier Anfangs-Randwert-Probleme aus dem Bereich der Kontinuumsmechanik sind zahlreich und lassen sich in ganz verschiedene Klassen unterteilen:

- Erstarrungs- und Schmelzprozesse,
- Phasenumwandlungen (z.B. Ferrit–Austenit, Eis–Wasser),
- Grenzflächenprobleme,
- Bruch- und Kontaktprobleme,
- Plastizität
- Transport in porösen Medien,

- Mehrphasenströmungen
- Strömungen mit freien Oberflächen
- Strömungen von Flüssigkeiten durch poröse Medien

Auch in den Bereichen

- Geologie und Geophysik,
- Chemische und biologische Prozesse,
- Elektrochemische Materialbearbeitung,

finden sich viele Anwendungen freier Anfangs-Randwert-Probleme. Zahlreiche Probleme aus den oben genannten Bereichen sind in Arbeiten in [44, 45, 46, 97, 155, 184] sowie in [9] zu finden. Exemplarisch werden im Folgenden kurz einige Arbeiten diskutiert.

Zur Modellierung thermomechanischer Prozesse bei Formgedächtnislegierungen wird in [98, 167] ein FAR-WP entwickelt, das die Phasentransformation zwischen martensitischer und der austenitischen Phase in einem als eindimensionales Objekt beschriebenen Stab vorgegebener Länge beschreibt. Die örtliche Phasengrenze bildet den freien Rand innerhalb des Stabes, wobei die Umwandlungen in beiden Richtungen sowohl temperatur- als auch spannungsabhängig sind. Die möglichen Spannungszustände  $\sigma = \sigma(t)$  sind homogen und zeitlich variabel, wohingegen die Temperaturverteilung  $T = T(t, x)$  innerhalb des Stabes sowohl zeitliche als auch örtliche Gradienten besitzt. Der Wärmestrom besitzt einen Sprung genau an der Grenzfläche  $s = s(t)$  zwischen den Phasen, die durch eine Stefan-Bedingung gegeben ist. Zusätzlich wird die Evolution der Grenzfläche in funktionaler Abhängigkeit einer für die Phasentransformation verantwortlichen thermodynamischen Kraft  $f = f(\sigma, T)$  bestimmt. Innerhalb beider Phasen wird die Wärmeleitung mittels einer nichtlinearen partiellen Differentialgleichung beschrieben. In dimensionsloser Form lauten die Modellgleichungen<sup>5</sup> aus [167]

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + J^2 - h(T(t, x) - 1) &= (1 + g \alpha T(t, x)) \frac{\partial T}{\partial t} + g T(t, x) \frac{d\sigma}{dt} \quad \text{für } x \neq s(t), \\ -\frac{g}{\alpha} (\sigma \varepsilon_T + \lambda_T) \frac{ds}{dt} &= \frac{\partial T}{\partial x}(s^+(t), t) - \frac{\partial T}{\partial x}(s^-(t), t) \quad \text{für } x = s(t), \\ \frac{ds}{dt} &= 2R \exp\left\{-\frac{f^2 + g^4/4}{2g^2 K T(s(t), t)}\right\} \sinh\left(\frac{f}{2K T(s(t), t)}\right), \end{aligned}$$

wobei  $J$ ,  $h$ ,  $g$ ,  $\alpha$ ,  $\varepsilon_T$ ,  $R$  und  $K$  entsprechende Konstanten bezeichnen. Die numerische Lösung in [167] erfolgt unter Anwendung der FEM und einem konstanten Zeitinkrement, wobei die diskretisierte nichtlineare Wärmeleitungsgleichung in jedem Zeitschritt mittels des Newton-Raphson-Algorithmus gelöst wird.

Auch die Untersuchung der Korrosion in Kanalisationsrohren führt auf freie Anfangs-Randwert-Probleme [31, 32]. In [32] wird ein Diffusions-Problem mit räumlich veränderlichen Diffusionskoeffizienten mittels der LANDAU-Transformation [62, 104] in ein System nichtlinearer Gleichungen auf einem festen Gebiet umgewandelt und anschließend, basierend auf einer schwachen Formulierung, mittels eines Galerkin-Verfahrens numerisch gelöst.

Ein Modell zur Beschreibung des Wachstums eines Tumors [76, 77] führt auf ein FARWP. Unter Annahme

<sup>5</sup>Hierbei stehen nun  $\sigma$  und  $T$  für die jeweils dimensionslosen Spannungen und Temperaturen

sphärischer Symmetrie entsteht folgendes System

$$\begin{aligned}\tau \frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) - \lambda c, & 0 < r < s(t), & \quad t > 0, \\ \frac{1}{3} s^2(t) \frac{ds(t)}{dt} &= \int_0^{s(t)} (c - \tilde{c}) r^2 dr, & & \quad t > 0, \\ c(r = s(t)) &= \bar{c}, & & \quad t > 0\end{aligned}$$

mit Parametern  $\tau$ ,  $\lambda < \tilde{c} < \bar{c}$  und entsprechenden Anfangsbedingungen für die dimensionslose Nährstoffkonzentration  $c = c(r)$ . Für dieses System werden asymptotische Aussagen über das Wachstums in Abhängigkeit eines Parameterwertes abgeleitet, die in bestimmten Fällen eine global asymptotisch stabile Lösung bedingen oder einen exponentiell wachsenden Tumor beschreiben.

Der Prozess der Wundheilung wird in [53] als FARWP studiert, welches auf ein System zweier semi-linearer Reaktions-Diffusions-Gleichungen in einer räumlichen Dimension führt mit variablen Diffusionskoeffizienten. Die Stefan-Bedingung nimmt hier die klassische Form an. Es wird gezeigt, dass eine Lösung existiert, die eine vollständige Heilung in endlicher Zeit beschreibt, und dass nach einer kurzen initialen Zeitspanne der Heilungsprozess mit einer konstanten Geschwindigkeit abläuft.

Anhand des Problems der Sauerstoffdiffusion in absorbierendem Gewebe wird in [124] die numerische Lösung mittels fester Zeit- und Ortsschritte sowie mittels variabler Zeitschritte für ein vollständig implizites Differenzschema verglichen. Die Modellgleichungen führen auf ein eindimensionale Diffusions-Reaktions-System mit konstantem Diffusionskoeffizienten und Reaktionsbeitrag und lauten in dimensionsloser Form

$$\frac{\partial u}{\partial t}(t, x) = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - 1, \quad 0 < x < s(t),$$

mit  $u = u(t, x)$  als dimensionsloser Sauerstoff-Konzentration und  $s(t)$  als Position der Grenzfläche, an der die Sauerstoff-Konzentration aufgrund des Verbrauchs innerhalb des Gewebes gerade verschwindet. Es werden folgende Anfangs- und Randbedingungen verwendet

$$\begin{aligned}u(0, x) &= \frac{1}{2}(1 - x)^2, & 0 < x < 1, \\ s(0) &= 1, \\ \frac{\partial u}{\partial x}(t, 0) &= 0, & t \geq 0, \\ u(t, s(t)) &= \frac{\partial u}{\partial x}(t, s(t)) = 0.\end{aligned}$$

Zu beachten ist, dass in diesem Problem keine explizite (Stefan-)Bedingung für die Evolution des freien Randes  $s(t)$  formuliert ist.



# Kapitel 4

## Modellformulierung

### 4.1 Einleitung

In diesem Abschnitt werden die Modelle detailliert und vollständig abgeleitet, mit denen der Prozess der isobaren und isothermen CVI zur Herstellung kohlenstoffaserverstärkter Kohlenstoffe beschrieben wird. Wie schon in Kapitel 2 dargelegt, bedarf es dafür einerseits der Modellierung der Transportprozesse, der chemischen Reaktionen in der Gasphase und auf der Substratoberfläche und andererseits der Beschreibung der sich in Raum und Zeit ändernden Geometrie der Oberfläche des Substrates und folglich des Gebietes der Gasphase. Aus diesem Grunde wird zunächst in Abschnitt 4.2 die Beschreibung der in der Gasphase und der Oberfläche stattfindenden Reaktionen ausgeführt. Hierzu wird ein kinetisches Modell, kein thermodynamisches Modell verwendet. Die Entwicklung geeigneter Reaktionsschemata war nicht Bestandteil dieser Arbeit. Diese wurden der Literatur zur Chemie der CVI entnommen. Es sei an dieser Stelle nochmals erwähnt, dass eine sehr detaillierte Beschreibung der chemischen Reaktionen innerhalb der Gasphase kein vorrangiges Ziel dieser Arbeit war. Für eine Modellierung der CVI ist die prinzipielle Berücksichtigung sehr komplexer und umfassender Reaktionsschemata mit vielen chemischen Spezies und Reaktionen sinnvoll und realisierbar. Da in dieser Arbeit allerdings das grundlegende Verständnis für die im Rahmen der isobaren und isothermen CVI ablaufenden Prozesse und deren Wechselwirkungen im Vordergrund steht, wurde ein vereinfachtes Modell zur Beschreibung der chemischen Reaktionen verwendet (siehe Abschnitt 4.2.1).

Zur Beschreibung der CVI werden zwei Modelle vorgestellt: ein Modell zur Beschreibung der Infiltration einer einzelnen, zylinderförmigen Pore, das sogenannte Einzel-Poren-Modell in Abschnitt 4.3. In Abschnitt 4.4 wird ein zweites Modell formuliert, welches die Beschreibung der simultanen Infiltration mehrerer zylinderförmiger Poren innerhalb eines ebenen Substrates erlaubt.

Gemäß der in Abschnitt 3.1.3 vorgestellten Möglichkeiten der Einteilung FARWP soll hier vorweggenommen werden, dass die hier entwickelten Modelle Einphasen-Probleme darstellen, da - wie unten ausgeführt wird - innerhalb der abgeschiedenen Phase keinerlei Prozesse berücksichtigt werden. Der zentrale Aspekt ist die explizite Bestimmung der Position der Grenzfläche zwischen gasförmiger und fester Phase, so dass mit einer klassischen Formulierung gearbeitet wird.

### 4.2 Chemisches Modell zur Beschreibung der Reaktionskinetik

Zur Herstellung von CFC werden Substrate aus Kohlenstoff infiltriert, wobei die Oberflächenreaktionen festen pyrolytischen Kohlenstoff liefern. Als Ausgangssubstanz in der Gasphase kann prinzipiell ein beliebiges, kohlenstoffhaltiges Gas dienen. Zumeist wird Methan als Ausgangssubstanz in der Gasphase verwendet, unter anderem weil es billig und in großen Mengen verfügbar ist und weil es der leichteste der gesättigten Kohlenwasserstoffe ist und infolge dessen den größten Wert des binären Diffusionskoeffizienten aufweist.

Aufgrund der chemischen Stabilität des Methan erfordert dessen signifikante, thermische Dekomposition

sehr hohe Temperaturen, im Bereich von über 1300 K. Unter diesen Bedingungen wird die Bildung von Kohlenwasserstoffen mit einer größeren Anzahl an Kohlenstoffatomen wie zum Beispiel Ethan, Propan, Benzol ( $C_6H_6$ ) und so genannter polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe ermöglicht. Die gesamte Chemie der Kohlenwasserstoffe ist damit prinzipiell zu beschreiben, wenn eine detaillierte und realitätsnahe Modellierung der Gasphasenkinetik erfolgen soll. Dies war einerseits im Rahmen dieser Arbeit kein vordringliches Ziel. Andererseits muss erwähnt werden, dass der gesamte hier ablaufende Prozess, von der Methanzerersetzung bis zu den Oberflächenreaktionen zur Deposition pyrolytischen Kohlenstoffs unter CVI-Bedingungen in der chemischen Literatur keinesfalls umfassend verstanden ist [27, 65]. Es gibt Hinweise, dass der Bereich der Gasphasenchemie in großem Umfang als gesichert gelten kann (je nachdem, bis zu welcher Größenordnung die Kohlenwasserstoffe in der Gasphase berücksichtigt werden sollen) [36, 148]. Dagegen scheinen im Bereich der Oberflächenreaktionen keine gesicherten Daten vorzuliegen, welche Reaktionen überhaupt stattfinden und wie diese zu beschreiben sind [27, 36, 88, 148].

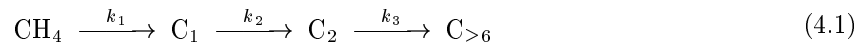
### 4.2.1 Reduzierte Reaktionsschemata

Aus diesem Grunde wird hier auf sogenannte reduzierte Reaktionsschemata zurückgegriffen [14, 15, 21, 22, 23, 24, 27, 40]. Diese enthalten wenige, verschiedene Speziesklassen, welche durch Zusammenfassung verschiedener Spezies mit ähnlichen Eigenschaften entstehen, und Reaktionen zwischen den gesamten Speziesklassen. Diese Schemata sind auf den ersten Blick vielversprechend, denn die Anzahl der Parameter bleibt überschaubar und eine zu komplexe Struktur der Reaktionsbeiträge im zu lösenden System von Differentialgleichungen wird vermieden. Es ist aber zu beachten, dass die postulierten Reaktionen zwischen Speziesklassen keinerlei realen Gegenpart besitzen und jegliche Folgerungen basierend auf der Zusammensetzung der Gasphase mit großer Vorsicht zu behandeln sind.

Im Sinne einer klaren Struktur wird zunächst das reduzierte Reaktionsschema zur Beschreibung der Gasphasenreaktionen vorgestellt und anschließend das Schema für die heterogenen Oberflächenreaktionen. Das gesamte verwendete Schema setzt sich aus beiden zusammen, dessen Verwendung abschließend diskutiert wird.

#### Reduziertes Reaktionsschema für die Gasphasenreaktionen

Für die Beschreibung der Gasphasenreaktionen wird die folgende Sequenz homogener Gasphasenreaktionen verwendet [40, 86, 191]



die die Bildung immer größerer Kohlenwasserstoffe aus kleineren durch Aufbaureaktionen beschreibt. Hierbei steht  $C_n$  für die Speziesklasse, die Moleküle mit  $n$  Kohlenstoffatomen enthält. Für  $n = 1$  ist dies nur das Methylradikal  $CH_3$ , für  $n = 2$  werden  $C_2H_2, \dots, C_2H_6$  in der Speziesklasse  $C_2$  zusammengefasst. Die Speziesklasse  $C_{\geq 6}$  umfasst außer Benzol ( $C_6H_6$ ) auch die höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die Spezies mit drei oder fünf Kohlenstoffatomen werden als nicht entscheidend betrachtet und sind im Rahmen dieses Reaktionsschemas nicht berücksichtigt. Die  $k_i$ ,  $i = 1, 2, 3$  bezeichnen die Geschwindigkeitskonstanten der Gasphasenreaktionen.

Die in (4.1) aufgelisteten Reaktionen werden als nicht reversibel behandelt. Diese Annahme ist vor allem zu rechtfertigen mit dem Hinweis auf die deutlich niedrigeren Werte der Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen, die einen Zerfall größerer Kohlenwasserstoffe in kleinere beschreiben (welche ja die Rückreaktionen zu den in (4.1) auftretenden Aufbaureaktionen darstellen). Dies betrifft die Reaktionen von  $C_1$  zu  $C_2$ , die den bei weitem größten Wert der Geschwindigkeitskonstanten aller hier betrachteten Reaktionen besitzt, und von  $C_2$  zu  $C_{\geq 6}$ , bei denen jeweils eine sehr stabile Molekülstruktur thermisch aufgespalten werden müsste, welches sehr energieverbrauchend und damit entsprechend selten ist.

Die Reaktionen in (4.1) besitzen keine Stöchiometrie im Sinne der Stöchiometrie chemischer Reaktionen. Ganz vorurteilsfrei wäre zu erwarten, dass zum Beispiel aus 2 Molekülen der  $C_1$  Speziesklasse ein Molekül der  $C_2$  Speziesklasse gebildet werden kann. Der Verzicht auf stöchiometrische Gleichungen erklärt sich durch Verweis auf die Angabe der Konzentrationen: die Konzentration des Methan,  $c_{CH_4}$  gibt zugleich die Konzentration der Kohlenstoffatome an. Unter der Angabe der Notation der Konzentrationen  $c_{C_1}$ ,  $c_{C_2}$  und  $c_{C_{\geq 6}}$  wird nicht die Konzentration von Molekülen dieser Speziesklasse verstanden, sondern



die Konzentration von Kohlenstoff, der in Form von Molekülen der entsprechenden Speziesklasse vorliegt. Dadurch ist die Stöchiometrie der Reaktionen in (4.1) in Bezug auf Kohlenstoffatome in der Tat gegeben. Die Stöchiometrie bezüglich des Wasserstoffs, der als einziges weiteres Element (im Methan) auftritt, ist allerdings in diesen Reaktionsgleichungen nicht realisiert. Eine Wasserstoffbilanz wird nicht durchgeführt. Jegliche Effekte des Wasserstoffs auf die Gasphasen- und Abscheidungsreaktionen werden somit vernachlässigt. Eine Wasserstoffbilanz wäre bei der Verwendung von Speziesklassen mit sehr großen Unsicherheiten verbunden, denn zu jeder Reaktion zwischen zwei Speziesklassen müsste eine (mittlere) Anzahl freigesetzter Wasserstoffatome bestimmt werden.

### Reduziertes Reaktionsschema für die Oberflächenreaktionen

Zur Modellierung der Abscheidungsreaktionen werden folgende irreversible Reaktionen betrachtet [40, 86, 191]:



Mit  $C_\infty$  wird der feste abgeschiedene pyrolytische Kohlenstoff bezeichnet. Als feste Spezies auf der Oberfläche wird der feste Kohlenstoff unter Angabe einer flächenbezogenen Konzentration beschrieben im Gegensatz zu den Gasphasenspezies, für die eine volumenbezogene Konzentration verwendet wird. Deshalb besitzen die Geschwindigkeitskonstanten der heterogenen Oberflächenreaktionen (4.2) eine andere Einheit als die Geschwindigkeitskonstanten der homogenen Gasphasenreaktionen (4.1).

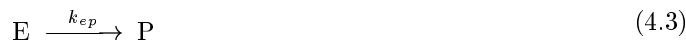
Aufgrund der Nichtberücksichtigung des Wasserstoffs als eigenständiges Element in (4.1) und (4.2) können folglich keinerlei die Abscheidung auf der Oberfläche inhibierende Effekte [15, 17, 18, 19, 132, 171] mit diesem Modell erfasst werden.

### Diskussion des verwendeten Reaktionsschemas

Das reduzierte Reaktionsschema (4.1) und (4.2) ist den Arbeiten von HÜTTINGER ET AL. [40, 86, 191] entnommen. Es ist zu erwähnen, dass von HÜTTINGER weitere reduzierte Schemata vorgeschlagen wurden, die fast alle mehr intermediäre Gasphasenspezies enthalten als das hier verwendete Reaktionsschema [8, 21, 22, 40, 86, 173]. Aus Sicht der theoretischen Modellierung ist die Verwendung des Schemas aus (4.1) und (4.2) hinreichend: die in vielen Arbeiten über die chemische Gasphaseninfiltration verwendete Annahme einer einzigen direkt verlaufenden Reaktion von der gasförmigen Ausgangssubstanz zum festen, abgeschiedenen Kohlenstoff ist durch die Berücksichtigung der Aufbaureaktionen in der Gasphase hinfällig. Es ist dann aber nicht mehr von entscheidender Bedeutung, wieviele dieser Aufbaureaktionen und damit wieviele intermediären Spezies in der Gasphase in das Reaktionsschema integriert werden. Allein die Berücksichtigung mindestens einer solchen Spezies als Zwischenstufe zwischen Ausgangssubstanz und festem Kohlenstoff ist ausreichend, um eine qualitativ entscheidend realistischere Modellierung der chemischen Reaktionen in der Gasphase zu erzielen. Die qualitativen (nicht die quantitativen) Unterschiede zwischen der Modellierung der Gasphasenchemie unter Verwendung verschiedener Anzahlen intermediärer Gasphasenspezies sind nicht mehr entscheidend.

Dieser Punkt soll verdeutlicht werden, indem exemplarisch zwei Reaktionsschemata für homogenen Gasphasenreaktionen betrachtet werden, die nur chemische Reaktionen erster Ordnung enthalten sollen. Die zeitlichen Verläufe der Konzentrationen der beteiligten Spezies werden verglichen, wobei keinerlei Transportprozesse, sondern nur die chemischen Reaktionen betrachtet werden.

Als erstes Schema wird



als Beispiel eines Schemas für eine einzelne direkt verlaufende Reaktion der Eduktspezies E zur Produktspezies P verwendet. Für dieses Schema ergibt sich das Reaktions-Differentialgleichungssystem

$$\frac{dc_E}{dt}(t) = -k_{ep}c_E, \quad \frac{dc_P}{dt}(t) = k_{ep}c_E.$$

Unter Annahme allgemeiner Anfangsbedingungen

$$c_E(t=0) = c_E^0, \quad c_P(t=0) = c_P^0$$

ist die Lösung des Systems durch

$$c_E(t) = c_E^0 \exp\{-k_{ep}t\}, \quad c_P(t) = c_P^0 + c_E^0(1 - \exp\{-k_{ep}t\}) \quad (4.4)$$

gegeben.

Das zweite Schema enthält zumindest eine intermediäre Gasphasenspezies I:



Das Differentialgleichungssystem für dieses Schema lautet

$$\begin{aligned} \frac{dc_E}{dt}(t) &= -k_{ep}c_E, \\ \frac{dc_I}{dt}(t) &= k_{ei}c_E - k_{ip}c_I, \\ \frac{dc_P}{dt}(t) &= k_{ip}c_I, \end{aligned}$$

und unter Annahme der allgemeinen Anfangsbedingungen

$$c_E(t=0) = c_E^0, \quad c_I(t=0) = c_I^0, \quad c_P(t=0) = c_P^0$$

ergibt sich als Lösung

$$\begin{aligned} c_E(t) &= c_E^0 \exp\{-k_{ei}t\}, \\ c_I(t) &= I_1 \exp\{-k_{ei}t\} + I_2 \exp\{-k_{ip}t\}, \\ c_P(t) &= c_P^0 + \frac{k_{ip}}{k_{ei}} I_1 (1 - \exp\{-k_{ei}t\}) + I_2 (1 - \exp\{-k_{ip}t\}) \end{aligned} \quad (4.6)$$

mit

$$I_1 = -\frac{k_{ei}}{k_{ei} + k_{ip}} c_E^0, \quad I_2 = c_I^0 - I_1.$$

Bereits aus den analytischen Lösungen (4.4) und (4.6) ist der qualitative Unterschied zwischen den Konzentrationen der jeweiligen Endprodukte in beiden Schemata zu erkennen. Je mehr intermediäre Spezies zwischen der Eduktspezies E und der Produktspezies P im Reaktionsschema berücksichtigt werden, desto mehr Summanden mit exponentiellen Anteilen ergeben sich in der Lösung für die Konzentration  $c_P$ . Deshalb gibt es einen großen qualitativen Unterschied, ob keine oder mindestens eine intermediäre Spezies berücksichtigt wird. Enthält das Reaktionsschema mehr als eine intermediäre Spezies, so kommt für jede weitere dieser Spezies ein weiterer exponentieller Term in der Lösung dazu (zusätzlich zu den bereits in (4.6) vorhandenen). Aus qualitativer Sicht ist es dann kein entscheidender Unterschied, wieviele dieser intermediären Spezies auftreten. Für spezielle Werte der Anfangsbedingungen und Geschwindigkeitskonstanten sind in Abbildung 4.1 die zeitlichen Konzentrationsverläufe gegenüber gestellt.

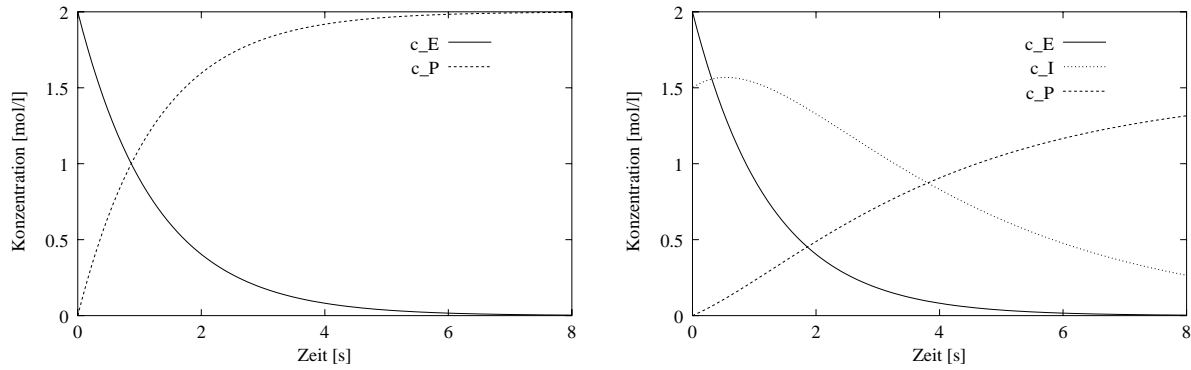


Abbildung 4.1: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen der Spezies E und P im Schemata (4.3) (links;  $c_E^0 = 2 \text{ mol/l}$ ,  $c_P^0 = 0$ ,  $k_{ep} = 0.8 \text{ s}^{-1}$ ) bzw. der Spezies E, I und P im Schema (4.5) (rechts;  $c_E^0 = 2 \text{ mol/l}$ ,  $c_I^0 = 1,5 \text{ mol/l}$ ,  $c_P^0 = 0$ ,  $k_{ei} = 0.8 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{ip} = 0.3 \text{ s}^{-1}$ )

### 4.2.2 Temperaturabhängigkeiten

Alle in (4.1) und (4.2) aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten sind temperaturabhängig, also  $k_i = k_i(T)$ . Sowohl die homogenen Gasphasenreaktionen in (4.1) als auch die heterogenen Abscheidungsreaktionen in (4.2) werden als Reaktionen erster Ordnung modelliert, die folglich druckunabhängig sein sollten. Als Folge hiervon weisen die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{i,i} = 1, 2, 3$ , die Einheit  $\text{s}^{-1}$  auf. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_j^*(T)$ ,  $j = 4, 5, 6$  der heterogenen Reaktionen aus (4.2) besitzen die Einheit  $\text{m s}^{-1}$ . Mit folgendem Ansatz werden letztere auf Geschwindigkeitskonstanten homogener Gasphasenreaktionen „zurückgeführt“:

$$k_j^*(T) = f\left(\frac{V}{A}\right) k_j(T), \quad j = 4, 5, 6. \quad (4.7)$$

Hierbei tritt das Verhältnis des Volumens des Gasphasengebietes  $V$  zur Substratoberfläche  $A$  auf, als Parameter einer Funktion  $f$ . Dieses Verhältnis wird in manchen Arbeiten als letztlich vollständig die Chemie der Gasphase und der Oberflächenreaktionen bestimmend bezeichnet und dessen Einfluss auf die Abscheidung untersucht [8, 16, 28, 84, 172, 173, 192]. Gleichung (4.7) beschreibt einen empirischen Versuch, die Geschwindigkeitskonstanten der heterogenen Abscheidungsreaktionen in gleicher Art und Weise zu behandeln wie die der homogenen Gasphasenreaktionen  $k_i(T)$ ,  $i = 1, 2, 3$ . Über die Form der Funktion  $f$  ist in der chemischen Literatur hinreichend wenig bekannt [8, 83]. In erster Näherung setzen wir diese als die Identität

$$f(x) = x \quad (4.8)$$

an. Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_i(T)$ ,  $i = 1, \dots, 6$ , wird ein Arrhenius-Ansatz [11] verwendet mit vorexponentiellem Faktor  $A_i$  und Aktivierungsenergie  $E_i^a$ ,

$$k_i(T) = A_i \exp\left\{-\frac{E_i^a}{RT}\right\}, \quad i = 1, \dots, 6, \quad (4.9)$$

die beide als Konstanten der entsprechenden Reaktion keine weiteren funktionellen Abhängigkeiten aufweisen.

### 4.2.3 Abscheidungsrate des festen Kohlenstoffs

Aus den Abscheidungsreaktionen in (4.2) ergibt sich die gesamte Abscheidungsrate des festen Kohlenstoffs zu

$$r_{c_\infty}(t, x, T) = k_4^*(T) c_{c_1}(t, x) + k_5^*(T) c_{c_2}(t, x) + k_6^*(T) c_{c_{\geq 6}}(t, x). \quad (4.10)$$

Hierbei steht  $c$  für die volumenbezogene Konzentration des Kohlenstoffs in Form der entsprechend als Index auftretenden Speziesklasse. Unter Verwendung der empirischen Relation (4.7) zusammen mit (4.8) für die Geschwindigkeitskonstanten der heterogenen Reaktionen kann diese in folgender Form dargestellt werden:

$$r_{c_\infty}(t, x, T) = \frac{V(t, x)}{A(t, x)} \left( k_4(T) c_{c_1}(t, x) + k_5(T) c_{c_2}(t, x) + k_6(T) c_{c_{\geq 6}}(t, x) \right). \quad (4.11)$$

Hierbei sind die jeweils lokalen Werte des Volumens des Gasphasengebietes und der Substratoberfläche einzusetzen. Dies ist von entscheidender Bedeutung, um im Modell konsistent die Bestimmung der lokalen Abscheidungsprofile zu integrieren.

#### 4.2.4 Parameteridentifikation der Geschwindigkeitskonstanten

Für solche reduzierten Reaktionsschemata mit Speziesklassen und Reaktionen zwischen den gesamten Klassen anstelle einzelner Spezies und Reaktionen zwischen den Spezies selbst gibt es keine Werte für die Geschwindigkeitskonstanten  $k_i$ , die streng aus gesicherten Theorien ableitbar wären. Um zumindest die Konsistenz solcher Reaktionsschemata zu wahren, ist die Bestimmung dieser Parameter mittels experimenteller Daten aus anderen Prozessen akzeptabel. Die Verfügbarkeit experimenteller Daten von Gasphasenanalysen aus CVD-Experimenten zur Abscheidung pyrolytischen Kohlenstoffs aus Methan bei Temperaturen im Bereich 1323 K – 1398 K und Drücken  $p \approx 10$  kPa [87] gestattete eine Parameteridentifikation [5, 6]. Die Resultate für die Werte des vorexponentiellen Faktors  $A_i$  und der Aktivierungsenergien  $E_i^a$  sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. In Abbildung 4.2 ist der Vergleich zwischen experimentellen Werten der Methankonzentration und den numerischen Resultaten für verschiedene Temperaturen zu sehen und zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

	$\ln A_i$	$E_i^a$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$E_i^a$ [kJ mol <sup>-1</sup> ] [171]
$k_1$	30.16	348.16	
$k_2$	10.00	50.00	
$k_3$	6.20	56.00	
$k_4$	21.00	250.00	272
$k_5$	12.00	143.00	138-155
$k_6$	17.80	217.00	218-230

Tabelle 4.1: Numerische Resultate der Parameteridentifikation für die Geschwindigkeitskonstanten für  $p \approx 10$  kPa im Temperaturbereich 1323 K – 1398 K [5, 6]

### 4.3 Das Einzel-Poren-Modell

#### 4.3.1 Einleitung

In diesem Abschnitt wird das Modell zur Beschreibung der Infiltration einer einzelnen Pore vorgestellt. Zunächst werden die allgemeinen Annahmen aufgelistet, danach folgt die Beschreibung der Prozesse in der Gasphase und anschließend die Modellierung des Wachstums der Schicht abgeschiedenen Pyrokohlenstoffs. Zur Modellierung der chemischen Reaktionen wird das Reaktionsschema aus dem vorigen Abschnitt verwendet, die Gasphasenreaktionen aus (4.1) und die Oberflächenreaktionen aus (4.2). Die Angabe der Anfangs- und Randbedingungen vervollständigt das Einzel-Poren-Modell.

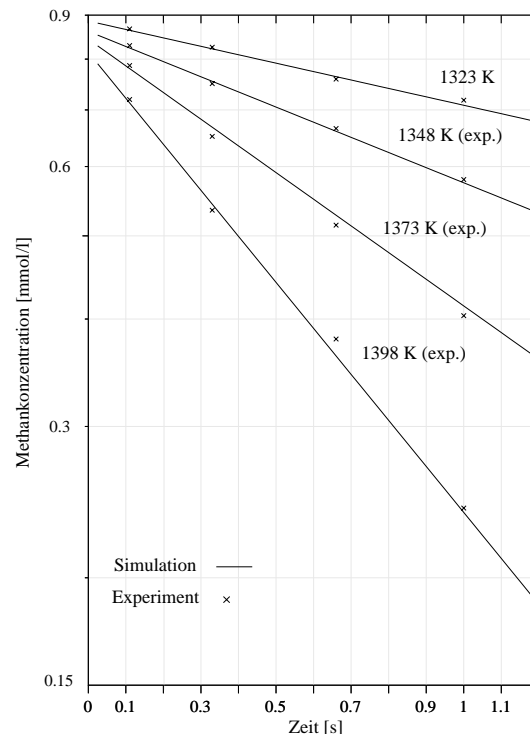


Abbildung 4.2: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Methanzersetzungsreaktion und Vergleich mit den Methan-Messungen der Gasphasenanalysen bei  $p \approx 10$  kPa

Die Entwicklung dieses Einzel-Poren-Modells ist motiviert durch die Betrachtung realer und komplexer Geometrien von Faserbündeln (siehe Abbildung 2.2) und Faserfilzen (siehe Abbildung 2.4). Die dabei auftretenden nicht infiltrierte Regionen werden idealisiert und als zylinderförmige Poren betrachtet. Dies stellt den Ausgangspunkt für das Einzel-Poren-Modell dar.

In der Kombination folgender, im Modell berücksichtigter Aspekte liegt der Grund für den neuen und wichtigen Beitrag in der Forschung zur Modellierung der chemischen Gasphaseninfiltration dieses Modells:

- i) Das Problem der isobaren und isothermen CVI wird als FARWP formuliert, wobei alle Konsequenzen der zeitlichen und räumlichen Evolution des Gasphasengebietes und der Substratoberfläche berücksichtigt werden
- ii) Die Position der Grenzfläche zwischen fester und gasförmiger Phase wird in jedem Zeitschritt explizit bestimmt. Dadurch wird die Identifikation von Prozessbedingungen ermöglicht, unter denen eine vollständige Infiltration einer gegebenen porösen Struktur erreicht werden kann.
- iii) Die gesamte Abscheidungsrate des festen Kohlenstoffs wird bei der Bestimmung der zeitlichen Entwicklung der Substratoberfläche berücksichtigt. Genauso wird der Einfluss der lokalen Krümmung der Oberfläche auf deren Evolution quantifiziert, was in einer neuartigen Form geschieht.
- iv) Die komplexen chemischen Reaktionen innerhalb der Gasphase und an der Substratoberfläche werden unter Verwendung eines reduzierten Reaktionsschemas ins Modell aufgenommen. Das verwendete Schema enthält einerseits homogene Aufbaureaktionen innerhalb der Gasphase (die zu sogenannten höheren Kohlenwasserstoffen führen) sowie unterschiedliche Oberflächenreaktionen zur Abscheidung festen Kohlenstoffs auf dem Substrat (siehe Abschnitt 4.2).

### 4.3.2 Annahmen

Im Rahmen dieses Modells zur Beschreibung der Infiltration einer einzelnen Pore werden folgende Annahmen getroffen:

1. Die einzelne Pore, die betrachtet wird, sei zylinderförmig mit fest vorgegebener Länge  $l_0$  und Durchmesser  $d_p^0$  (siehe Abbildung 4.3). Die maximale Dauer der Infiltration sei durch  $t_{\max}$  gegeben.

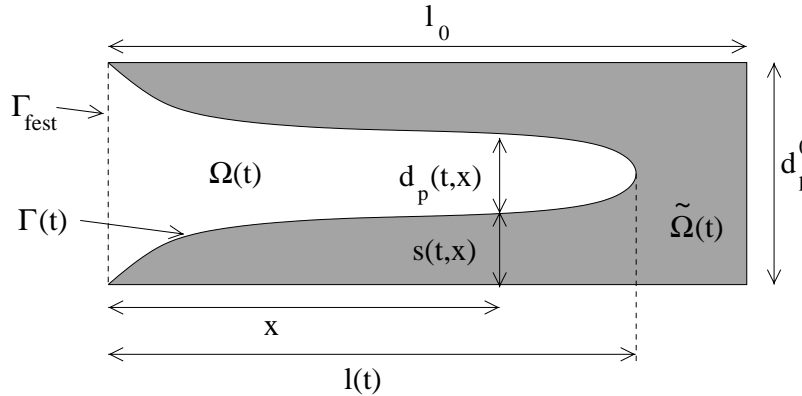


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der rotationssymmetrischen Schnittfläche einer zum Teil infiltrierten zylinderförmigen Pore

2. Es wird nicht nur Rotationssymmetrie (also Unabhängigkeit aller Größen vom azimutalen Winkel) angenommen, sondern zusätzlich werden radiale Abhängigkeiten aller Größen vernachlässigt. Folglich ist die Koordinate  $x$  in Längsrichtung der Pore die einzige örtliche Dimension, die in diesem Modell zur Beschreibung der Gasphase betrachtet wird. Sie gibt den Abstand zum Poreneingang an (siehe Abbildung 4.3). Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 4.3 die zweidimensionale Situation dargestellt. Das Gebiet der Gasphase wird mit  $\Omega(t)$ ,  $t \in [0; t_{\max}]$ , das des abgeschiedenen festen Kohlenstoffs mit  $\tilde{\Omega}(t)$  bezeichnet. Beide Gebiete sind explizit zeitabhängig und schnittmengenfrei. Der Rand des Gasphasengebietes  $\Omega(t)$  stellt die Phasengrenze zwischen der gasförmigen und der festen Phase dar und wird mit  $\Gamma(t)$  bezeichnet. Das Abscheidungsprofil wird durch die Angabe der Schichthöhen  $s(t,x)$  für  $x \in \Omega(t)$  gegeben und bestimmt die Ausdehnung sowohl des Gasphasengebietes als auch des Gebietes des abgeschiedenen festen Kohlenstoff. Im Eindimensionalen (siehe Abbildung 4.4) wird das Gasphasengebiet  $\Omega(t)$  zu einem Intervall der Länge  $l(t)$  und dessen freier Rand  $\Gamma(t)$  zum rechten Endpunkt des Intervalls. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  bezeichnen  $\Omega_0$  das Gebiet der Gasphase und  $\Gamma_0$  dessen freien Rand (siehe Abschnitt 4.3.6).
3. Darüber hinaus wird innerhalb der Pore die Konvektion vernachlässigt. Es wird sowohl der binäre Anteil der Diffusion als auch ein Anteil der Knudsen-Diffusion berücksichtigt. Der binäre Anteil beschreibt die Diffusion aufgrund von Stößen zwischen Molekülen verschiedener Speziesklassen. In diesem Fall wird jeweils der binäre Diffusionskoeffizient für Stöße eines Moleküls einer der betrachteten Gasphasenspezies mit Methan als dominierender Gasphasenspezies verwendet. Der Knudsen-Diffusionskoeffizient hingegen steht für diffusive Prozesse aufgrund von Stößen eines Moleküls einer Spezies mit der Porenwand, der bei sehr dünnen Poren den binären Diffusionsanteil dominieren sollte. Beide Diffusionsanteile werden zu einem effektiven Diffusionskoeffizienten für jede Gasphasenspezies vereinigt.
4. Bezüglich der Modellierung des Schichtwachstums wird angenommen, dass die lokale Wachstumsgeschwindigkeit sowohl von der gesamten Abscheidungsrate des festen Kohlenstoffs,  $r_{c_\infty}(t,x)$  aus (4.11), als auch von der lokalen Krümmung der Schicht abhängt.

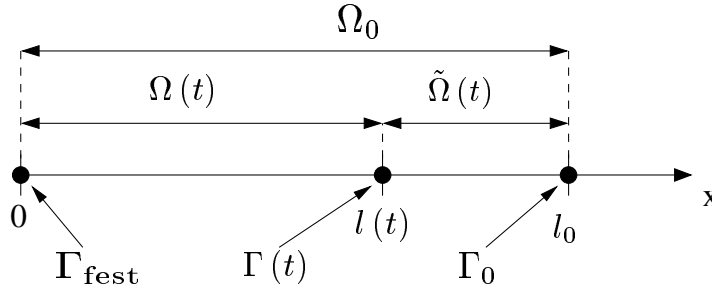


Abbildung 4.4: Schematische eindimensionale Darstellung des Gasphasengebietes  $\Omega(t)$  und des freien Randes  $\Gamma(t)$  innerhalb einer Pore

### 4.3.3 Beschreibung der Prozesse der Gasphase

Aufgrund des explizit zeitabhängigen Gasphasengebietes  $\Omega(t)$  enthalten die Differentialgleichungen für die Konzentrationen  $c_i(t, x)$ ,  $i \in \{\text{CH}_4, \text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_{\geq 6}\}$  der Gasphasenspezies nicht die standardisierte Form, sondern es treten Zusatzterme auf. Anhand von Abbildung 4.5 wird die Bilanz der Stoffmenge einer Gasphasenspezies in einem infinitesimalen Volumenelement  $\Delta V$  der Gasphase betrachtet. Für die diffusiven Ströme der einzelnen Spezies wird das erste Ficksche Gesetz angenommen:

$$j_{d,i}(t, x) = -D_i(t, x) \frac{\partial c_i}{\partial x}(t, x), \quad i \in \{\text{CH}_4, \text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_{\geq 6}\} \quad (4.12)$$

mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_i(t, x)$  für jede Spezies, der sowohl zeit- als auch ortsabhängig ist. Damit folgt:

$$\Delta(c_i(t, x) V(t, x)) = r_i(t, x, \mathbf{c}) V(t, x) \Delta t + j_{d,i}(t, x) Q(t, x) \Delta t - j_{d,i}(t, x + \Delta x) Q(t, x + \Delta x) \Delta t,$$

wenn  $Q(t, x)$  für die Querschnittsfläche bei  $x$  zur Zeit  $t$  steht. Unter Vernachlässigung Terme höherer Ordnung in  $\Delta x$  folgt hieraus mit  $V(t, x) = \Delta x Q(t, x)$  im Grenzübergang  $\Delta x \rightarrow 0$  und  $\Delta t \rightarrow 0$  (unabhängig voneinander)

$$\frac{\partial}{\partial t} [Q(t, x) c_i(t, x)] = \frac{\partial}{\partial x} \left[ Q(t, x) D_i(t, x) \frac{\partial c_i}{\partial x}(t, x) \right] + Q(t, x) r_i(t, x, \mathbf{c}). \quad (4.13)$$

Unter Verwendung von

$$Q(t, x) = \frac{\pi}{4} (d_p(t, x))^2$$

mit dem freien Porendurchmesser  $d_p$ , welcher ebenso zeitlich und örtlich variabel ist, ergibt sich

$$\begin{aligned} 2 \frac{c_i(t, x)}{d_p(t, x)} \frac{\partial d_p}{\partial t}(t, x) + \frac{\partial c_i}{\partial t}(t, x) &= -2 \frac{D_i(t, x)}{d_p(t, x)} \frac{\partial c_i}{\partial x}(t, x) \frac{\partial d_p}{\partial x}(t, x) \\ &+ \frac{\partial D_i}{\partial x}(t, x) \frac{\partial c_i}{\partial x}(t, x) + D_i(t, x) \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}(t, x) \\ &+ r_i(t, x, \mathbf{c}) \quad \forall (t, x) \in (0; t_{\max}) \times \Omega(t). \end{aligned} \quad (4.14)$$

Diese Form des Differentialgleichungssystems ist in der CVI-Literatur noch nicht behandelt worden. Die zusätzlichen Beiträge aufgrund der zeitlichen und örtlichen Änderung des Gebietes der Gasphase wurden bislang immer vernachlässigt.

Dieses System von Differentialgleichungen weist nicht die Struktur eines Diffusions-Reaktions-Systems auf, sondern eines Konvektions-Diffusions-Reaktions-Systems mit variablen Transportkoeffizienten und

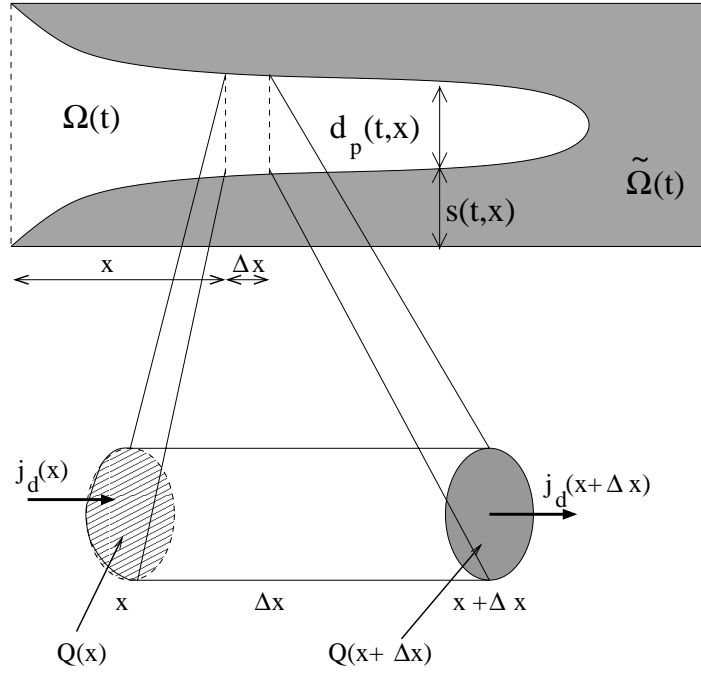


Abbildung 4.5: Verhältnisse an einem zylinderförmigen Volumenelement der Gasphase

Beiträgen der chemischen Reaktionen.

Der effektive Diffusionskoeffizient  $D_i(t, x)$  setzt sich aus Anteilen sowohl des binären als auch des Knudsen-Diffusionskoeffizienten zusammen. In kanonischer Weise wird der Wert des effektiven Koeffizienten als harmonisches Mittel („Parallelschaltung von Widerständen“ der zwei verschiedenen Diffusionsanteile) erhalten, wodurch garantiert ist, dass in den Extremsituationen (sehr dünne oder sehr breite Pore) die üblichen Diffusionskoeffizienten (nämlich Knudsen-Diffusion bzw binäre Diffusion) auftreten:

$$D_i(t, x) = \left\{ (D_{i\text{CH}_4}^{\text{bin}})^{-1} + (D_i^{\text{K}}(t, x))^{-1} \right\}^{-1} = \frac{D_{i\text{CH}_4}^{\text{bin}} D_i^{\text{K}}(t, x)}{D_{i\text{CH}_4}^{\text{bin}} + D_i^{\text{K}}(t, x)}. \quad (4.15)$$

Auch in der physikalischen Literatur ist kein Hinweis zu finden, der eine andere als diese Kombination eines effektiven Diffusionskoeffizienten rechtfertigt. Der binäre Diffusionskoeffizient kann unter Anwendung der kinetischen Gastheorie [43, 49, 120] ausgewertet und im Rahmen einer Chapman-Enskog-Entwicklung [49] in erster Näherung wie folgt berechnet werden:

$$D_i^{\text{bin}} := D_{i\text{CH}_4}^{\text{bin}} = 1.8583 \cdot 10^{-3} \frac{T^{3/2}}{p_{\text{ges}} \sigma_i^2 \Lambda} \sqrt{\frac{M_i + M_{\text{CH}_4}}{M_i M_{\text{CH}_4}}}, \quad (4.16)$$

wobei  $p_{\text{ges}}$  der Gesamtdruck,  $M_i$  die Molmasse der Gasphasenspezies  $i$ ,  $\sigma_i$  der Stoßquerschnitt der Moleküle der Gasphasenspezies und Methan sowie  $\Lambda$  das Kollisionsintegral ist. Im Fall der isothermen und isobaren chemischen Gasphaseninfiltration ist der binäre Diffusionskoeffizient für jede Gasphasenspezies konstant. Der Knudsen-Diffusionskoeffizient berechnet sich zu

$$D_i^{\text{K}}(t, x) = \frac{1}{3} d_p(t, x) \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}. \quad (4.17)$$



Für den Beitrag der Reaktionen zur zeitlichen Änderung der Konzentrationen der Gasphasenspezies ist aus dem Schema der Gasphasenreaktionen (4.1) für den Vektor der Reaktionsraten

$$\mathbf{r}(t, x) = \begin{pmatrix} r_{c_{\text{H}_4}}(t, x) \\ r_{c_1}(t, x) \\ r_{c_2}(t, x) \\ r_{c_{\geq 6}}(t, x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_{12}(T) c_{c_{\text{H}_4}}(t, x) \\ k_1(T) c_{c_{\text{H}_4}}(t, x) - (k_2(T) + k_4(T)) c_{c_1}(t, x) \\ k_2(T) c_{c_1}(t, x) - (k_3(T) + k_5(T)) c_{c_2}(t, x) \\ k_3(T) c_{c_2}(t, x) - k_6(T) c_{c_{\geq 6}}(t, x) \end{pmatrix} \quad (4.18)$$

abzulesen.

An einem gegebenen Ort  $x$  und zu einer Zeit  $t$  beträgt die lokale Höhe der Schicht abgeschiedenen Kohlenstoffs  $s(t, x)$ , so dass sich ein resultierender, freier Durchmesser der Pore  $d_p(t, x)$  einstellt (siehe Abbildung 4.3).

Das Abscheidungsprofil, also die Angabe aller  $s(t, x)$  für alle zulässigen Werte von  $x$ , bestimmt die zeitliche Evolution des Gasphasengebietes. Wenn, wie in Abbildung 4.3 zu sehen ist, an einem Ort die Höhe der Schicht genau den Radius der Pore erreicht hat, wird die Pore an dieser Stelle „zusammenwachsen“. Entweder ist der dahinter liegende Bereich der Pore bereits vollständig infiltriert, oder es gibt keine direkte Verbindung mehr dieses hinteren Bereiches zum Poreneingang (siehe Abbildung 4.6). Durch das

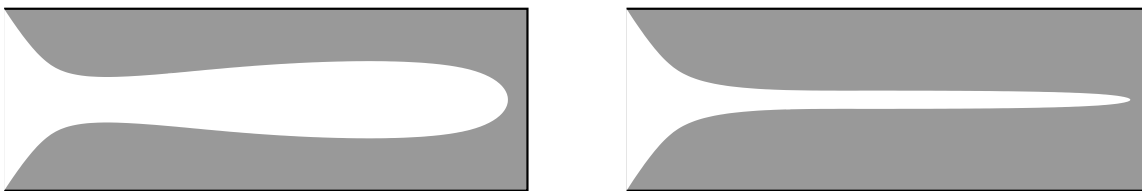


Abbildung 4.6: Schematische Darstellungen verschiedener Formen von Abscheidungsprofilen

Zusammenwachsen der Pore, unabhängig von der Struktur des sich dahinter befindlichen Bereiches, ändert sich das Gebiet der Gasphase, das in direktem Kontakt zum Poreneingang steht.

Die Änderung des Gasphasengebietes als Folge eines Zusammenwachsens der Pore wird beschrieben unter Verwendung der aktuellen, vom Poreneingang aus erreichbaren Porentiefe  $l(t)$ . Diese wird für  $t > 0$  wie folgt definiert:

$$l(t) = \begin{cases} l_0 & \text{falls } \forall x \in [0; l_0] : 2s(t, x) < d_p^0, \\ \min \{x \in [0; l_0] : 2s(t, x) = d_p^0\} & \text{sonst.} \end{cases} \quad (4.19)$$

Diese Unterscheidung ist formal gesehen notwendig, denn wenn noch an keiner Stelle ein Zuwachsen der Pore stattgefunden hat, also  $2s(t, x) < d_p^0$  für alle erlaubten Werte von  $x$  gilt, so ist die in der zweiten Zeile auftretende Menge leer und das Minimum nicht definiert. Aus theoretischer Sicht braucht ein Zusammenwachsen der Pore nicht auf eine einzige Stelle beschränkt zu sein (siehe Abbildung 4.7). Mit

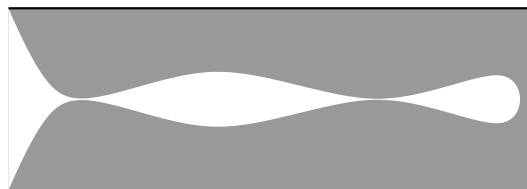


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung einer Pore, die an mehreren Stellen zusammengewachsen ist

der nun zu jedem Zeitpunkt definierten aktuellen Porentiefe  $l(t)$  kann das Gebiet der Gasphase innerhalb

der zylinderförmigen Pore durch

$$\Omega(t) = \{x \in \mathbb{R} : 0 < x < l(t)\} \quad (4.20)$$

angegeben werden.

Über die Prozesse im Gebiet der Gasphase, das eingeschlossen ist zwischen der zusammengewachsenen Schicht festen Kohlenstoffs und dem Boden der Pore (oder zwischen verschiedenen Punkten, an denen die Pore sich geschlossen hat) wird in diesem Modell keine Aussage getroffen (siehe Abbildung 4.7). Zu deren Beschreibung sind andere Differentialgleichungen notwendig, allein schon aus dem Grund des nicht mehr realisierbaren Druckausgleichs durch die nicht mehr bestehende direkte Verbindung mit dem Gasphasengebiet am Poreneingang. Mit Blick auf die Eigenschaften des entstehenden Werkstoffs ist ein Zusammenwachsen der Pore an einer mittleren Stelle zu vermeiden, da es zu höchstens sub-optimalen Eigenschaften führen wird. Die Frage nach den Prozessbedingungen für die vollständige Infiltration der gegebenen porösen Struktur kann in einem solchen Fall bereits in diesem Stadium negativ beantwortet werden. Aus diesen Gründen wird im Rahmen dieser Arbeit von einer Beschreibung der Prozesse in einem Gebiet der Gasphase abgesehen, welches nicht mehr in direktem Kontakt mit dem Poreneingang steht, weshalb in (4.19) explizit das Minimum der dort auftretenden Menge aller Punkte verwendet wird, an denen die Pore bereits zusammengewachsen ist.

Das Besondere an diesem freien Anfangs-Randwert-Problem ist die Tatsache, dass die Bewegung des freien Randes, der in diesem eindimensionalen Modell genau den Punkt  $l(t)$  ausmacht, den rechten Endpunkt des Intervalls des Gasphasengebietes  $\Omega(t)$ , nicht direkt von den Werten der Konzentrationen im Gasphasengebiet selbst, also den Lösungen des Differentialgleichungssystems (4.14) abhängt, sondern nur indirekt über den „Umweg“ der Schichthöhe  $s(t, x)$ . Des Weiteren ist diese Abhängigkeit (siehe (4.19)) aufgrund der Bildung des Minimums zwar stetig bzgl. der Schichthöhen  $s(t, x)$ , aber nicht differenzierbar, so dass eine funktionale Relation für die zeitliche Ableitung nicht zu erhalten ist. Eine Stefan-Bedingung der üblichen Form (3.9) liegt hier somit nicht vor. Darüber hinaus ist die Abhängigkeit der aktuellen, maximalen Porentiefe  $l(t)$  von den Schichthöhen nicht wie in (3.9) lokal (dort für  $x = s(t)$ ), sondern die Werte der Schichthöhen an allen Punkten innerhalb der Poren sind entscheidend.

#### 4.3.4 Beschreibung des Schichtwachstums

Die Bestimmung der Evolution des Abscheidungsprofils erfolgt über die Berechnung der Schichthöhen innerhalb des Gasphasengebietes  $\Omega(t)$ . Hierzu muss einerseits die Wachstumsgeschwindigkeit  $v_\Gamma(t, x)$  der Kohlenstoffschicht ermittelt werden und andererseits die lokale Krümmung des Abscheidungsprofils. Mit der gesamten Abscheidungsrate festen Kohlenstoffs aus (4.10) bzw. (4.11) kann die Wachstumsgeschwindigkeit in der Form

$$v_\Gamma(t, x) = \frac{M_{C_\infty}}{\varrho_{C_\infty}} r_{C_\infty}(t, x, \mathbf{c}), \quad (t, x) \in (0; t_{\max}) \times \Omega(t) \quad (4.21)$$

dargestellt werden, wobei  $M_{C_\infty}$  und  $\varrho_{C_\infty}$  die Molmasse und Dichte des festen pyrolytischen Kohlenstoffs bezeichnen. In Abbildung 4.8 sind die lokalen Verhältnisse dargestellt. Daraus zu entnehmen ist, dass im Rahmen des hier entwickelten eindimensionalen Modells nur die entsprechende Komponente der Wachstumsgeschwindigkeit  $v_\Gamma(t, x)$  zu einer Schichtdickenänderung am Punkt  $(t, x)$  führt:

$$\frac{\partial}{\partial t} s(t, x) = v_\Gamma(t, x) \cos \alpha(t, x), \quad (t, x) \in (0; t_{\max}) \times \Omega(t). \quad (4.22)$$

Der Winkel  $\alpha(t, x)$  wird über die lokale Krümmung des freien Randes  $\Gamma(t)$  bestimmt:

$$\cos \alpha(t, x) = \frac{1}{\sqrt{1 + \tan^2 \alpha(t, x)}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial s}{\partial x}(t, x)\right)^2}}. \quad (4.23)$$

Unter Berücksichtigung von (4.21) und (4.23) erhält die zeitliche Änderung der lokalen Schichthöhe folgende Form:

$$\frac{\partial}{\partial t} s(t, x) = \frac{M_{C_\infty}}{\varrho_{C_\infty}} \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial s}{\partial x}(t, x)\right)^2}} r_{C_\infty}(t, x, \mathbf{c}), \quad (t, x) \in (0; t_{\max}) \times \Omega(t). \quad (4.24)$$

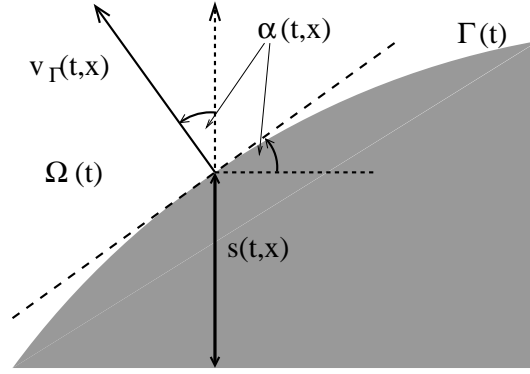


Abbildung 4.8: Krümmung des freien Randes und Projektion der Wachstumsgeschwindigkeit

Hierbei ist die gesamte Abscheidungsrate festen Kohlenstoffs  $r_{c_\infty}(t, x, \mathbf{c})$  durch (4.11) gegeben. Gleichung (4.24) ist in dieser Form in der bestehenden CVI-Literatur noch nicht verwendet worden, um den Einfluss der Krümmung der Substratoberfläche auf die Wachstumsgeschwindigkeit zu quantifizieren. Die Berücksichtigung der lokalen Krümmung ist aber unerlässlich, da sonst falsche Abscheidungsprofile (also Geometrien der Substratoberfläche) simuliert werden.

### 4.3.5 Das vollständige System

Im Folgenden werden nun einzig die Konzentrationen  $c_i(t, x)$  sowie die Schichthöhe  $s(t, x)$  als unbekannt, zu bestimmende Funktionen aufgefasst, während alle anderen sich aus diesen berechnen lassen. Für diese gesuchten Funktionen lässt sich ein nichtlineares System partieller Differentialgleichungen angeben, indem ausgehend vom Diffusions-Reaktions-System (4.14) und der Gleichung für die zeitliche Evolution des Abscheidungsprofils (4.24) konsistent alle anderen Funktionen durch die Konzentrationen und die Schichthöhe ausgedrückt werden. Mittels der aus Abbildung 4.3 abzulesenden, rein geometrischen Relation

$$2s(t, x) + d_p(t, x) = d_p^0 \quad (4.25)$$

kann in allen auftretenden Gleichungen der freie Porendurchmesser durch die Schichthöhe  $s(t, x)$  ersetzt werden, so dass (4.14) zu

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_i}{\partial t}(t, x) &= \frac{4}{d_p^0 - 2s(t, x)} \frac{\partial s}{\partial t}(t, x) c_i(t, x) + 4 \frac{D_i(t, x)}{d_p^0 - 2s(t, x)} \frac{\partial c_i}{\partial x}(t, x) \frac{\partial s}{\partial x}(t, x) \\ &\quad - \frac{D_i}{\partial x}(t, x) \frac{\partial c_i}{\partial x}(t, x) + \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}(t, x) + r_i(t, x, \mathbf{c}) \quad \forall (t, x) \in (0; t_{\max}) \times \Omega(t) \end{aligned} \quad (4.26)$$

wird. Die in (4.14) und (4.26) auftretenden, effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_i(t, x)$  aus (4.15) lassen sich unter Verwendung von (4.25) in funktionaler Abhängigkeit der Schichthöhe darstellen:

$$D_i(t, x) = 3D_i^{\text{bin}} \frac{d_p^0 - 2s(t, x)}{3D_i^{\text{bin}} \sqrt{\frac{\pi M_i}{8RT}} + d_p^0 - 2s(t, x)}. \quad (4.27)$$

Durch Verwendung von (4.27) und der Auswertung der Ableitungen erhält (4.26) die Form

$$\begin{aligned}
\frac{\partial c_i}{\partial t}(t, x) &= \frac{4}{d_p^0 - 2s(t, x)} \frac{\partial s}{\partial t}(t, x) c_i(t, x) \\
&+ 6D_i^{\text{bin}} \frac{3D_i^{\text{bin}} \sqrt{\frac{\pi M_i}{8RT}} + 2d_p^0 - 4s(t, x)}{\left(3D_i^{\text{bin}} \sqrt{\frac{\pi M_i}{8RT}} + d_p^0 - 2s(t, x)\right)^2} \frac{\partial s}{\partial x}(t, x) \frac{\partial c_i}{\partial x}(t, x) \\
&+ 3D_i^{\text{bin}} \frac{d_p^0 - 2s(t, x)}{3D_i^{\text{bin}} \sqrt{\frac{\pi M_i}{8RT}} + d_p^0 - 2s(t, x)} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}(t, x) \\
&+ r_i(t, x, \mathbf{c}) \quad \forall (t, x) \in (0; t_{\max}) \times \Omega(t).
\end{aligned} \tag{4.28}$$

In (4.24) kann der Ausdruck für die gesamte Abscheidungsrate des festen Kohlenstoffs (4.11) eingesetzt werden. Das lokale Verhältnis von Volumen zu Oberfläche ist im Fall der angenommenen Zylindergeometrie

$$\frac{V(t, x)}{A(t, x)} = \frac{1}{4} d_p(t, x) = \frac{1}{4} (d_p^0 - 2s(t, x)). \tag{4.29}$$

Damit kann (4.24) nur unter Verwendung der Konzentrationen und der Schichtdicke als unbekannte Funktionen wie folgt geschrieben werden: Für  $(t, x) \in (0; t_{\max}) \times \Omega(t)$

$$\frac{\partial}{\partial t} s(t, x) = \frac{M_{C_\infty}}{4 \varrho_{C_\infty}} \frac{d_p^0 - 2s(t, x)}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial s}{\partial x}(t, x)\right)^2}} \left(k_4(T) c_{C_1}(t, x) + k_5(T) c_{C_2}(t, x) + k_6(T) c_{C_{\geq 6}}(t, x)\right). \tag{4.30}$$

Dies in (4.14) eingesetzt, liefert unter Verwendung von (4.30) die Gleichung

$$\begin{aligned}
\frac{\partial c_i}{\partial t}(t, x) &= \frac{M_{C_\infty}}{\varrho_{C_\infty}} \frac{k_4(T) c_{C_1}(t, x) + k_5(T) c_{C_2}(t, x) + k_6(T) c_{C_{\geq 6}}(t, x)}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial s}{\partial x}(t, x)\right)^2}} c_i(t, x) \\
&+ 6D_i^{\text{bin}} \frac{3D_i^{\text{bin}} \sqrt{\frac{\pi M_i}{8RT}} + 2d_p^0 - 4s(t, x)}{\left(3D_i^{\text{bin}} \sqrt{\frac{\pi M_i}{8RT}} + d_p^0 - 2s(t, x)\right)^2} \frac{\partial s}{\partial x}(t, x) \frac{\partial c_i}{\partial x}(t, x) \\
&+ 3D_i^{\text{bin}} \frac{d_p^0 - 2s(t, x)}{3D_i^{\text{bin}} \sqrt{\frac{\pi M_i}{8RT}} + d_p^0 - 2s(t, x)} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}(t, x) \\
&+ r_i(t, x, \mathbf{c}) \quad \forall (t, x) \in (0; t_{\max}) \times \Omega(t).
\end{aligned} \tag{4.31}$$

Dieses gekoppelte System nichtlinearer Differentialgleichungen für die Konzentrationen der Gasphasenspezies  $c_i(t, x)$  und der Schichthöhe  $s(t, x)$  ist neu als Folge dieser Herleitung der Differentialgleichungen zur Beschreibung der Gasphasenprozesse und der Berücksichtigung der lokalen Krümmung auf die Wachstumsgeschwindigkeit der abgeschiedenen Schicht pyrolytischen Kohlenstoffs.

Das nichtlineare System der partiellen Differentialgleichungen (4.30) und (4.31) ist zu lösen, um mittels den dann erhaltenen Funktionen der Konzentrationen der Gasphasenspezies und der Schichthöhe alle anderen wichtigen Funktionen und Parameter bestimmen zu können. Es ist zu beachten, dass unter Verwendung des Reaktionsschemas in (4.1) und (4.2) der Vektor der Konzentrationen  $\mathbf{c}(t, x)$  vier Komponenten besitzt, so dass das hochgradig nichtlineare System insgesamt aus fünf Differentialgleichungen besteht. Dies legt bereits an dieser Stelle nahe, die erst im folgenden Kapitel beschriebene numerische

Lösung nicht exakt an diese Formulierung des Problems zu knüpfen.

Das hier vorgestellte FARWP ist strukturell verschieden von den in Kapitel 3 behandelten Problemen. Bei diesen war die Bewegung des freien Randes durch eine zeitliche Ableitung der Funktion  $s(t)$  in (3.9) bestimmt. Im hier vorliegenden Fall ist allerdings keine zeitliche Ableitung von  $l(t)$  gegeben, sondern der zwar stetige, aber nicht differenzierbare Zusammenhang mit den Schichthöhen  $s(t, x)$  aus (4.19), der zudem nicht über die Werte an einer lokalen Stelle definiert ist, sondern nicht-lokal alle Werte der Schichthöhen an allen Punkten aus  $\Omega(t)$  verwendet. Dieser Unterschied in der Struktur der Problemstellung führt dazu, dass die in 3.3 angegebenen numerischen Lösungsverfahren für die hier entwickelten Modelle nicht anwendbar sind.

### 4.3.6 Anfangs- und Randbedingungen

Das Modell wird vervollständigt durch die Angabe von Anfangs- und Randbedingungen. Konkret werden Anfangsbedingungen formuliert für

- den freien Rand  $\Gamma(t)$ , also die aktuelle Porentiefe  $l(t)$
- den Vektor der Konzentrationen  $\mathbf{c}(t, x)$
- die Schichthöhe  $s(t, x)$

Aus den Anfangsbedingungen für die aktuelle Porentiefe  $l(t)$  folgt eine entsprechende Anfangsbedingung für das Gebiet der Gasphase  $\Omega(t)$  bei  $t = 0$ . Für den Vektor der Konzentrationen  $\mathbf{c}(t, x)$  werden zusätzlich Randbedingungen formuliert, da es sich bei dem Diffusions-Reaktions-System (4.14) um ein Differentialgleichungssystem 2. Ordnung handelt. Die Anfangsbedingungen lauten wie folgt:

$$l(t = 0) = l_0, \quad (4.32)$$

$$s(t = 0, x) = 0, \quad x \in \Omega_0, \quad (4.33)$$

$$\mathbf{c}(t = 0, x) = \mathbf{c}^0(x), \quad x \in \Omega_0. \quad (4.34)$$

Für das ursprüngliche Gebiet der Gasphase gilt dann

$$\Omega(t = 0) = \Omega_0 = (0; l_0). \quad (4.35)$$

Die Randbedingungen an den Vektor der Konzentrationen werden auf dem Rand des Gasphasengebietes, also auf  $\partial\Omega(t)$  formuliert, der einerseits den Poreneingang bei  $x = 0$  als ortsfesten Rand und andererseits die aktuelle Porentiefe  $l(t)$  als freien Rand umfasst (siehe Abbildung 4.4):

$$\text{Randbedingung am Poreneingang: } \mathbf{c}(t, x = 0) = \tilde{\mathbf{c}}(t), \quad t > 0. \quad (4.36)$$

Die zweite Randbedingung betrifft die örtlichen Ableitungen der Konzentrationen in der jeweils maximal verfügbaren Porentiefe  $l(t)$ .

$$\text{Randbedingung in maximaler Porentiefe: } \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{c}(t, l(t)) = \mathbf{0}, \quad t > 0. \quad (4.37)$$

Die Kompatibilität der Anfangsbedingungen (4.34) mit den Randbedingungen (4.36) ist durch geeignete Vorgabe von  $\mathbf{c}^0(x)$  und  $\tilde{\mathbf{c}}(t)$  zu gewährleisten.

Im hier betrachteten Fall wird als Anfangskonzentration am Poreneingang reines Methan verwendet, dessen genauer Wert der Konzentration  $c_{\text{CH}_4}$  eine Frage der gegebenen Temperatur  $T$  und des Methanpartialdrucks  $p$  ist und aus der allgemeinen Gasgleichung für ein ideales Gas

$$c_{\text{CH}_4} = \frac{p}{RT} \quad (4.38)$$

bestimmt wird.

## 4.4 Das CVI-Reaktor-Modell

### 4.4.1 Einleitung

Das im vorherigen Abschnitt beschriebene freie Anfangs-Randwert-Problem zur Beschreibung der Infiltration einer zylinderförmigen Pore soll nun erweitert werden, um die Modellierung der simultanen Infiltration mehrerer Poren innerhalb eines Substrates zu ermöglichen. Die Ergebnisse dieses CVI-Reaktor-Modells erlauben Aussagen über die Korrelation zwischen der Position der Pore innerhalb des Substrats in Bezug auf den Reaktoreinlass und der Abscheidungsprofile innerhalb der Poren. Hierbei wird auch der Einfluss der Transportprozesse außerhalb der Poren auf die Abscheidungsprofile untersucht. Die Frage nach den Bedingungen einer vollständigen Infiltration der Einzelpore des vorherigen Abschnitts wird nun erweitert zur Frage nach Bedingungen, unter denen alle im Substrat betrachteten Poren vollständig infiltriert werden.

Dieser Abschnitt gliedert sich in ähnlicher Weise wie der vorangegangene. Nach der Beschreibung der fundamentalen Annahmen erfolgt die Modellierung der Prozesse im Außenbereich der Poren, die Beschreibung der Prozesse im Innern der Poren und die Auflistung der Anfangs- und Randbedingungen sowie der Kopplung der verwendeten Systeme.

### 4.4.2 Annahmen

Im Folgenden werden die Annahmen aufgelistet, die im Rahmen der Modellierung der Infiltration mehrerer Poren eines Substrates getroffen werden:

1. Es wird von einem ebenen Substrat vorgegebener Länge  $L$  ausgegangen, welches  $N_P$  zylinderförmige Poren aufweist, deren Längsachse senkrecht zur Substratoberfläche steht. Die Poren können unterschiedliche Längen und Durchmesser aufweisen, deren Werte vorgegeben sind. Die Positionen der Poren sind keiner Einschränkung unterworfen. In Abbildung 4.9 ist diese Situation veranschaulicht.

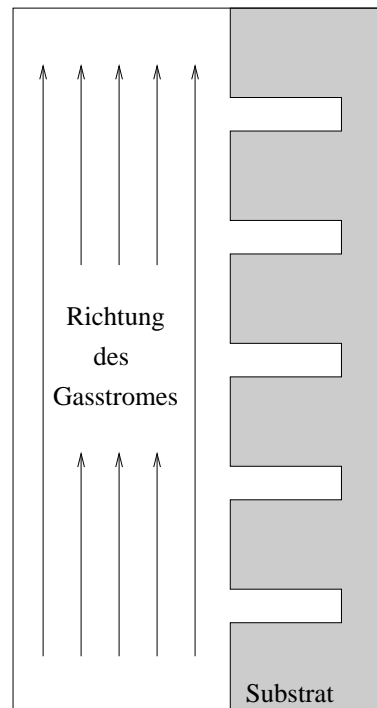


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der verwendeten Geometrie des CVI-Reaktor-Modells

Über die Oberfläche des gesamten Substrats soll der Gasstrom geleitet werden, wobei der Reaktor-

einlass mit dem Anfang des Substrates übereinstimmen möge und nach Ende des Substrates der Auslass des Reaktors angenommen wird.

- Die entscheidende Annahme ist die der Möglichkeit der Zerlegung des gesamten Gasphasengebietes  $\Omega(t)$  in den Anteil außerhalb der Poren  $\Omega_{\text{au\ss}en}$  und die einzelnen Porenräume  $\Omega_j$ ,  $j = 1, \dots, N_P$ :

$$\Omega(t) = \Omega_{\text{au\ss}en} \cup \bigcup_{j=1}^{N_P} \Omega_j(t). \quad (4.39)$$

- Der Einfluss der Abscheidung festen Kohlenstoffs auf dem ebenen Substrat am Rande des Außenbereichs zwischen den Poren wird nicht berücksichtigt. Hier wird angenommen, dass die geometrischen Verhältnisse die Vernachlässigung dieses sich bewegenden Randes des Gasphasengebietes im Außenraum rechtfertigen. Aus diesem Grund ist in (4.39) das Gasphasengebiet im Außenraum  $\Omega_{\text{au\ss}en}$  als zeitlich konstant gewählt.
- Der Außenbereich der Pore wird eindimensional beschrieben mit der Distanz zum Reaktoreingang bzw. zum Substratanfang als Ortsvariable. Hier wird die Diffusion gegenüber der dominierenden Konvektion vernachlässigt. In den einzelnen Poren hingegen wird keinerlei konvektiver Transport berücksichtigt. Die Positionen der Poren seien mit  $x_j^p$ ,  $j = 1, \dots, N_P$  bezeichnet.
- Weiterhin wird angenommen, dass der Massenverlust aufgrund des Einströmens in die Poren im Außenbereich vernachlässigbar klein ist. Bei entsprechenden Substrat- und Porenabmessungen ist dies eine gerechtfertigte Vereinfachung. Darüber hinaus wird angenommen, dass kein Ausströmen aus den Poren heraus zurück in den Außenbereich auftritt. Dies ermöglicht die Verwendung der oben entwickelten Einzel-Poren-Modelle für die verschiedenen Poren des Substrats.
- Aufgrund der geometrischen Verhältnisse wird von turbulenter Strömung im Außenbereich abgesehen. Die Berechnungen der Werte der Reynolds-Zahlen weisen auf laminaren Charakter der Strömung hin:  $Re = \rho v l \eta^{-1}$  mit Dichte  $\rho$ , Strömungsgeschwindigkeit  $v$ , Reaktorlänge  $l$  und Viskosität  $\eta$ . Eine obere Abschätzung mit  $T = 1423 \text{ K}$ ,  $p = 20 \text{ kPa}$ ,  $v = 0.7 \text{ ms}^{-1}$ ,  $l = 0.1 \text{ m}$  liefert  $Re \approx 55$  für die Methan-Strömung, so dass die Annahme einer laminaren Strömung gerechtfertigt ist.
- Das in Abschnitt 4.2 angegebene Reaktionsschema in (4.1) und (4.2) wird sowohl für die chemischen Reaktionen innerhalb der Poren als auch im Außenbereich verwendet.

#### 4.4.3 Beschreibung der Prozesse im Außenraum

Im Außenbereich der Poren wird ein Konvektions-Reaktions-System zur Beschreibung der zeitlichen Änderung der Konzentrationen  $c_{a,i}(t, x)$  verwendet. Die Konvektionsgeschwindigkeit  $v$  wird als konstant angenommen, die Strömung also als *plug-flow* modelliert. Da wie oben beschrieben die Abscheidung im Außenbereich auf dem ebenen Substrat in erster Näherung vernachlässigt wird, ergibt sich ein lineares Konvektions-Reaktions-System:

$$\frac{\partial}{\partial t} c_{a,i}(t, x) = -v \frac{\partial}{\partial x} c_{a,i}(t, x) + r_i(t, x, \mathbf{c}_a), \quad (t, x) \in (0; t_{\text{max}}) \times \Omega_{\text{au\ss}en}. \quad (4.40)$$

Damit wird die Zusammensetzung der Gasphase im Außenbereich determiniert.

#### 4.4.4 Beschreibung der Prozesse in den Poren

Für jede der  $N_P$  Poren innerhalb des Substrates wird das in 4.3 entwickelte Einzel-Poren-Modell verwendet. Es ergibt sich für jede der Poren  $p = 1, \dots, N_P$  folglich ein nichtlineares Konvektions-Diffusions-

Reaktions-System mit freiem Rand, analog zu (4.31):

$$\begin{aligned}
\frac{\partial c_i}{\partial t}(t, x) &= \frac{M_{C_\infty}}{\varrho_{C_\infty}} \frac{k_4(T) c_{c_1}(t, x) + k_5(T) c_{c_2}(t, x) + k_6(T) c_{c_{>6}}(t, x)}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial s}{\partial x}(t, x)\right)^2}} c_i(t, x) \\
&+ 6D_i^{\text{bin}} \frac{3D_i^{\text{bin}} \sqrt{\frac{\pi M_i}{8RT}} + 2d_p^0 - 4s(t, x)}{\left(3D_i^{\text{bin}} \sqrt{\frac{\pi M_i}{8RT}} + d_p^0 - 2s(t, x)\right)^2} \frac{\partial s}{\partial x}(t, x) \frac{\partial c_i}{\partial x}(t, x) \\
&+ 3D_i^{\text{bin}} \frac{d_p^0 - 2s(t, x)}{3D_i^{\text{bin}} \sqrt{\frac{\pi M_i}{8RT}} + d_p^0 - 2s(t, x)} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}(t, x) \\
&+ r_i(t, x, \mathbf{c}) \quad \forall (t, x) \in (0; t_{\max}) \times \Omega_p, p = 1, \dots, N_P.
\end{aligned} \tag{4.41}$$

Aufgrund der Vernachlässigung eines Ausströmens aus den Poren sind die einzelnen Systeme für die verschiedenen Poren vollständig entkoppelt.

#### 4.4.5 Anfangs- und Randbedingungen, Kopplung der Systeme

Für das lineare Konvektions-Reaktions-System (4.40) werden Anfangs- und Randbedingungen für die Konzentrationen formuliert, um das Problem zu vervollständigen:

$$\mathbf{c}_a(t = 0, x) = \mathbf{c}_a^0(x), \quad x \in \Omega_{\text{außen}}, \tag{4.42}$$

$$\mathbf{c}_a(t, x = 0) = \tilde{\mathbf{c}}_a(t), \quad t > 0. \tag{4.43}$$

Gemäß der Zerlegung des Gasphasengebietes  $\Omega(t)$  aus (4.39) wurden zunächst die Lösungen in den Teilgebieten bestimmt, die durch ein lineares Konvektions-Reaktions-System im Fall des Außenbereichs der Poren und durch nichtlineare Diffusions-Reaktions-Systeme für die Gasphasengebiete in den einzelnen Poren gegeben sind. Um die Gesamtlösung im gesamten Gebiet der Gasphase zu bestimmen, bedarf es nun noch der Kopplung all dieser Differentialgleichungssysteme. Hierzu werden die Randbedingungen der Diffusions-Reaktions-Systeme geeignet gewählt: die Dirichlet-Randbedingungen für die einzelnen Systeme an den Poreneingängen erhalten genau die Konzentrationswerte, die im Außenraum an der betreffenden Stelle bestimmt wurden. Übernehmen wir hier die Notationen aus dem vorherigen Abschnitt über die Anfangs- und Randbedingungen des Einzel-Poren-Modells, (4.36), so folgt jeweils die

$$\text{Randbedingung am Poreneingang von Pore } j: \quad \tilde{\mathbf{c}}(t) = \mathbf{c}_a(t, x_j^p), \quad j = 1, \dots, N_P. \tag{4.44}$$

Damit wird die Zusammensetzung der Gasphase des Außenraums an den betreffenden Stellen identisch mit der Zusammensetzung an den jeweiligen Poreneingängen. Die Randbedingung am Porenboden bleibt unverändert gegenüber (4.37).

Auch die Anfangsbedingungen können übernommen werden von (4.34). Damit ist das CVI-Reaktor-Modell vollständig beschrieben.



# Kapitel 5

## Numerische Lösung und Implementierung

### 5.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird die numerische Lösung der in Kapitel 4 vorgestellten Modelle, des Einzel-Poren-Modells und des CVI-Reaktor-Modells, vorgestellt. Die in beiden Modellen angewandte Methode zur numerischen Lösung ist die FDM, deren Grundzüge kurz in 3.3.1 vorgestellt wurden. Für beide Modelle werden jeweils zunächst die verwendeten Diskretisierungen detailliert ausgeführt und anschließend der Algorithmus der numerischen Lösung erläutert.

### 5.2 Numerische Lösung des Einzel-Poren-Modells

#### 5.2.1 Vorbemerkung

Wie schon am Ende von 4.3 angemerkt, weist das Einzel-Poren-Modell eine qualitativ andere Struktur auf als die in Kapitel 3 vorgestellten FARWPe: die Bestimmung der zeitlichen Evolution des Randes – hier also der maximal erreichbaren Porentiefe  $l(t)$  – erfolgt nicht über eine Differentialgleichung, sondern über den Minimierungsaspekt in Zusammenhang mit den Werten der Schichthöhen an allen Stellen innerhalb der Pore (siehe (4.19)). Folglich lassen sich die „Standardverfahren“ zur numerischen Lösung nicht direkt auf diesen Fall übertragen. Aus diesem Grund wurde die numerische Lösung des Einzel-Poren-Modells mittels der FDM neu entwickelt. Sie basiert auf einer festen Ortsdiskretisierung, da die in 3.3.2 beleuchteten Nachteile dieser Methode hier nicht greifen. Dies basiert letztlich darauf, dass keine Diskretisierung der Werte der Schichthöhen zu erfolgen braucht und deshalb auch nicht realisiert wird, wohl aber deren Auswertung nur an den diskreten Ortspunkten und nur zu diskreten Zeitpunkten. In (4.19) ist nämlich nur zu testen, ob die Schichthöhen an den einzelnen Punkten den kritischen Wert des halben ursprünglichen Porendurchmessers überschritten haben oder nicht. Es ist nicht notwendig, hier ein weiteres Gitter einzuführen, dessen Punkte nur diskret mögliche Werte der Schichthöhen zulassen. Da genau dieses nicht erfolgt, ist der in 3.3.2 angegebene Nachteil der Verwendung eines festen raum-zeitlichen Gitters hier nicht zutreffend.

Das numerisch zu lösende System ist durch das nichtlineare System partieller Differentialgleichungen (4.30) und (4.31) gegeben sowie die Anfangsbedingungen (4.32) bis (4.34) und die Randbedingungen (4.36) und (4.37) einschließlich der Gleichung zur Evolution des freien Randes (4.19) und des Gasphasengebietes (4.20). Die numerische Lösung dieses Systems ist aufgrund der Nichtlinearität des Systems sehr komplex und folgerichtig sehr teuer gemessen an der zur Lösung benötigten CPU-Zeit. Die numerische Lösung nichtlinearer Systeme leidet zudem in vielen Fällen am Mangel analytisch basierter Resultate über das zu lösende System und den verwendeten numerischen Algorithmus.

Anstelle des nichtlinearen Systems partieller Differentialgleichungen in der Form (4.30) und (4.31) werden diese beiden Gleichungen zu jedem diskreten Zeitschritt entkoppelt. Zunächst wird das System (4.31)

gelöst, woraus die Werte der Konzentrationen zum aktuellen Zeitpunkt folgen. Hierbei ist zu beachten, dass entsprechend auf der rechten Seite von (4.31) alle Informationen über die Schichthöhe nur vom vorangegangenen, alten Zeitschritt verwendet werden können. Dadurch entsteht ein lineares System für die diskreten Konzentrationswerte. Mit der Berechnung der Konzentrationen erfolgt dann der Update der Werte der Schichthöhen gemäß (4.30), bei dem nun die bereits berechneten Werte der Konzentrationen zum jeweils „aktuellen“ Zeitpunkt Verwendung finden. Die Nichtlinearität der Gleichung (4.30) bleibt bestehen, aber dafür wird ein explizites Differenzenschema verwendet, um die zeitliche Evolution der Schichthöhen zu erhalten.

Dieses Verfahren einer schrittweisen starken Entkoppelung (*staggered strongly decoupling*) des Systems liefert nicht die gleiche numerische Lösung, die aus der konsequenten numerischen Lösung des nichtlinearen Systems der Form (4.31) und (4.30) resultiert. Dennoch wird ein solches Vorgehen häufig verwendet, da es mit geringeren CPU-Zeiten einhergeht.

## 5.2.2 Diskretisierung

Im Fall des nicht-stationären Einzel-Poren-Modells ist sowohl eine Diskretisierung des Ortes als auch der Zeit vorzunehmen. Zur Diskretisierung der einen räumlichen Dimension des Einzel-Poren-Modells, die maximal von  $x = 0$  bis  $x = l_0$  reicht, wird ein äquidistantes Gitter verwendet,

$$\mathcal{V}_h = \{nh : n = 0, 1, \dots, N\} \quad (5.1)$$

dessen Schrittweite  $h = \Delta x$  hinreichend klein zu wählen ist, wobei

$$hN = l_0 \quad (5.2)$$

gilt. In gleichem Maße wird eine äquidistante Unterteilung der Zeit von  $t = 0$  bis  $t = t_{\max}$  vorgenommen:

$$\mathcal{W}_\tau = \{m\tau : m = 0, 1, \dots, M\} \quad (5.3)$$

mit

$$\tau M \leq t_{\max} . \quad (5.4)$$

Die inneren Punkte aus  $\mathcal{W}_\tau$  (also ohne 0 und  $m\tau = t_{\max}$ ) seien in  $\tilde{\mathcal{W}}_\tau$  und entsprechend die inneren räumlichen Punkte aus  $\mathcal{V}_h$  (also ohne 0 und  $l_0$ ) in  $\tilde{\mathcal{V}}_h$  zusammengefasst. Das in der kontinuierlichen Formulierung offene Gebiet

$$(0; t_{\max}) \times (0; l_0) \quad (5.5)$$

ist dann durch die diskrete Produktmenge

$$\mathcal{U}_{\tau,h} := \tilde{\mathcal{W}}_\tau \times \tilde{\mathcal{V}}_h \quad (5.6)$$

approximiert.

Die zu bestimmenden Funktionen der Konzentrationen  $\mathbf{c}(t, x)$  und der Schichthöhe  $s(t, x)$  werden nur noch auf Punkten aus  $\mathcal{U}_{\tau,h}$  ausgewertet. Zur kompakteren Notation wird die folgende Schreibweise eingeführt, die die Auswertung der Konzentrationen und Schichthöhen in einem bestimmten Punkt aus  $\mathcal{U}_{\tau,h}$  bezeichnet:

$$\begin{aligned} c_i^{(m,n)} &:= c_i(m\tau, nh) , & 0 < m < M , & \quad 0 < n < N , & \quad i = 1, \dots, N_{\text{gs}} , \\ s^{(m,n)} &:= s(m\tau, nh) , & 0 < m < M , & \quad 0 < n < N . \end{aligned} \quad (5.7)$$

Separat ausgeschrieben ergeben sich die diskreten Werte der Diffusionskoeffizienten gemäß (4.27) zu

$$D_i^{(m,n)} = 3D_i^{\text{bin}} \frac{d_p^0 - 2s^{(m,n)}}{3D_i^{\text{bin}} \sqrt{\frac{\pi M_i}{8RT}} + d_p^0 - 2s^{(m,n)}} . \quad (5.8)$$

Zur Approximation der Zeitableitung in (4.28) wird der rückwärtige Differenzenquotient gewählt, um ein BACKWARD-EULER-Schema und damit ein implizites Differenzschema für die Gasphasenkonzentrationen zu erhalten. Zunächst wird allerdings die zeitliche Ableitung der Schichthöhe auf der rechten Seite noch explizit beibehalten.

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} \left( c_i^{(m,n)} - c_i^{(m-1,n)} \right) &= \frac{4}{d_p^0 - 2s^{(m,n)}} \left( \frac{\partial s}{\partial t} \right)^{(m,n)} c_i^{(m,n)} \\ &+ 6D_i^{\text{bin}} \frac{3D_i^{\text{bin}} \sqrt{\frac{\pi M_i}{8RT}} + 2d_p^0 - 4s^{(m,n)}}{\left( 3D_i^{\text{bin}} \sqrt{\frac{\pi M_i}{8RT}} + d_p^0 - 2s^{(m,n)} \right)^2} \frac{s^{(m,n+1)} - s^{(m,n-1)}}{h} \frac{c_i^{(m,n+1)} - c_i^{(m,n-1)}}{h} \\ &+ 3D_i^{\text{bin}} \frac{d_p^0 - 2s^{(m,n)}}{3D_i^{\text{bin}} \sqrt{\frac{\pi M_i}{8RT}} + d_p^0 - 2s^{(m,n)}} \frac{c_i^{(m,n+1)} - 2c_i^{(m,n)} + c_i^{(m,n-1)}}{h^2} \\ &+ r_i \left( m\tau, nh, \mathbf{c}^{(m,n)} \right), \quad 0 < m < M, \quad 0 < n < N, \quad i = 1, \dots, N_{\text{gs}}. \end{aligned}$$

Auf der rechten Seite dieses Systems treten neben den zu bestimmenden Werten der Konzentrationen der Gasphasenspezies die diskreten Werte der Schichthöhen  $s^{(m,n)}$  und deren zeitliche Ableitung für den „aktuellen“ Zeitpunkt  $t = m \Delta t$  auf. Nach der Vorbemerkung in 5.2.1 wird das System zu jedem Zeitpunkt entkoppelt. Das geschieht, indem auf der rechten Seite nicht die Werte  $s^{(m,n)}$ , sondern  $s^{(m-1,n)}$  (also die Schichthöhen zum „alten“ Zeitpunkt  $t = (m-1) \Delta t$ ) verwendet werden. Die zeitliche Ableitung der Schichthöhen wird aus Konsistenzgründen dann ebenso für den „alten“ Zeitpunkt formuliert und aus (4.30) entnommen.

Aufgrund der Verwendung des rückwärtigen Differenzenquotienten für die Zeitableitung kann das System sogar für  $m = M$  formuliert werden. Für  $0 < m \leq M$ ,  $0 < n < N$  sowie für  $i = 1, \dots, N_{\text{gs}}$  folgt dann

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} \left( c_i^{(m,n)} - c_i^{(m-1,n)} \right) &= \frac{M_{C_\infty}}{\varrho_{C_\infty}} \frac{k_4(T) c_{c_1}^{(m-1,n)} + k_5(T) c_{c_2}^{(m-1,n)} + k_6(T) c_{c_{>6}}^{(m-1,n)}}{h^{-1} \sqrt{h^2 + (s^{(m-1,n+1)} - s^{(m-1,n-1)})^2}} c_i^{(m,n)} \\ &+ 6D_i^{\text{bin}} \frac{3D_i^{\text{bin}} \sqrt{\frac{\pi M_i}{8RT}} + 2d_p^0 - 4s^{(m-1,n)}}{\left( 3D_i^{\text{bin}} \sqrt{\frac{\pi M_i}{8RT}} + d_p^0 - 2s^{(m-1,n)} \right)^2} \frac{s^{(m-1,n+1)} - s^{(m-1,n-1)}}{h} \frac{c_i^{(m,n+1)} - c_i^{(m,n-1)}}{h} \\ &+ 3D_i^{\text{bin}} \frac{d_p^0 - 2s^{(m-1,n)}}{3D_i^{\text{bin}} \sqrt{\frac{\pi M_i}{8RT}} + d_p^0 - 2s^{(m-1,n)}} \frac{c_i^{(m,n+1)} - 2c_i^{(m,n)} + c_i^{(m,n-1)}}{h^2} \tag{5.9} \\ &+ r_i \left( m\tau, nh, \mathbf{c}^{(m,n)} \right), \quad 0 < m \leq M, \quad 0 < n < N, \quad i = 1, \dots, N_{\text{gs}}. \end{aligned}$$

Damit sind nur die Konzentrationen der Gasphasenspezies zum Zeitpunkt  $t = m \Delta t$  aus (5.9) unbekannt. Eine Umordnung von (5.9) dergestalt, dass auf der rechten Seite nur die „alten“ Werte der Konzentrationen,  $c^{(m-1,p)}$  mit  $p \in \{0, \dots, N\}$  auftreten und alle „aktuellen“ Konzentrationen auf der linken Seite, ergibt das Gleichungssystem für die Werte der Konzentrationen zum „aktuellen“ Zeitpunkt an den diskreten Punkten in  $\mathcal{U}_{\tau,h}$  einschließlich der Punkte mit  $m = M$ .

Der rückwärtige Differenzenquotient zur Approximation der partiellen Zeitableitung wurde gewählt, um die mit einem BACKWARD-EULER-Schema deutlich größere Stabilität zur Verwendung größerer Zeitschritte  $\tau$  zu nutzen, da typische Infiltrationszeiten  $t_{\text{max}}$  durchaus im Bereich von Wochen bis Monaten liegen können. Solche Zeiträume mit expliziten Schemata mit aus Stabilitätsgründen notwendigen sehr kleinen Zeitschritten zu simulieren, resultierte in vermeidbar langen CPU-Zeiten.

Auch die Differentialgleichung zur Beschreibung des Schichtwachstums (4.30) ist zu diskretisieren. Hier wird für die Ortsableitung erneut ein zentraler Differenzenquotient verwendet. Die Zeitableitung wird mit einem vorwärtigen Differenzenquotienten approximiert: für  $0 < m < M$  und  $0 < n < N$  gilt

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} \left( s^{(m,n)} - s^{(m-1,n)} \right) &= \frac{M_{C_\infty}}{4 \varrho_{C_\infty}} \left( d_p^0 - 2 s^{(m-1,n)} \right) \left( 1 + \left( \frac{s^{(m-1,n+1)} - s^{(m-1,n-1)}}{2h} \right)^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \\ &\cdot \left( k_4(T) c_{C_1}^{(m-1,n)} + k_5(T) c_{C_2}^{(m-1,n)} + k_6(T) c_{C_{\geq 6}}^{(m-1,n)} \right). \end{aligned} \quad (5.10)$$

Die Verwendung eines rückwärtigen Differenzenquotienten für die partielle Zeitableitung ließe wie im Fall des Differenzschemas für die Konzentrationen der Spezies ein implizites Schema entstehen. Da im Fall der Schichthöhe die zugrunde liegende Differentialgleichung (4.30) aber aufgrund des Krümmungsterms nichtlinear und damit ebenfalls die rechte Seite von (5.10) nichtlinear in den Werten der Schichthöhe an den verschiedenen Ortspunkten ist, wäre im Fall des impliziten Schemas zu jedem Zeitschritt die Lösung eines nichtlinearen Gleichungssystems erforderlich. Dies könnte zum Beispiel mittels NEWTON-RAPHSON-Methoden zu realisieren sein, bedeutete in jedem Fall aber deutlich mehr Aufwand und damit eine deutliche Steigerung der benötigten CPU-Zeit. Aus diesen Gründen wird hier ein explizites Schema verwendet.

Auf der rechten Seite der Gleichung (5.10) treten die Konzentrationen  $c_i^{(m-1,n)}$ ,  $i = 1, \dots, N_{\text{gs}}$  zum „alten“ Zeitpunkt auf. Infolge der nicht simultanen Berechnung der Konzentrationen und Schichthöhen zu jedem Zeitpunkt sind jedoch die Werte der Konzentrationen auf der rechten Seite bereits zum „aktuellen“ Zeitpunkt  $t = m \Delta t$  aus der Lösung von (5.9) bekannt. Diese werden folglich verwendet, womit (5.10) zu

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} \left( s^{(m,n)} - s^{(m-1,n)} \right) &= \frac{M_{C_\infty}}{4 \varrho_{C_\infty}} \left( d_p^0 - 2 s^{(m-1,n)} \right) \left( 1 + \left( \frac{s^{(m-1,n+1)} - s^{(m-1,n-1)}}{2h} \right)^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \\ &\cdot \left( k_4(T) c_{C_1}^{(m,n)} + k_5(T) c_{C_2}^{(m,n)} + k_6(T) c_{C_{\geq 6}}^{(m,n)} \right) \end{aligned} \quad (5.11)$$

wird.

Es bleibt noch, die Veränderung der aktuellen, maximalen Porentiefe aus (4.19) zu diskretisieren. Diese Diskretisierung erfolgt nur auf dem Zeitgitter  $\mathcal{W}_\tau$  unter Verwendung von

$$l^{(m)} = l(m \tau)$$

und ergibt:

$$l^{(m)} = \begin{cases} l_0 & \text{falls } \forall n \in \{0, \dots, N\} : 2s^{(m,n)} < d_p^0, \\ \min \{nh : 2s^{(m,n)} = d_p^0\} & \text{sonst.} \end{cases} \quad (5.12)$$

Damit bildet immer genau ein Punkt des diskretisierten Gasphasengebietes den Endpunkt der jeweils aktuell, maximal erreichbaren Porentiefe. Das Gasphasengebiet zum Zeitpunkt  $t = m\tau$ ,  $0 < m \leq M$  ist folglich durch

$$\Omega^{(m)} = \left\{ kh : 0 \leq k \leq h^{-1} l^{(m)} \right\}, \quad 0 < m \leq M, \quad (5.13)$$

definiert. Die Diskretisierung der Anfangsbedingungen (4.32) bis (4.34) ergibt

$$l^{(0)} = Nh, \quad (5.14)$$

$$s^{(0,n)} = 0, \quad 0 \leq n \leq N, \quad (5.15)$$

$$\mathbf{c}^{(0,n)} = (\mathbf{c}^0)^{(n)}, \quad 0 \leq n \leq N, \quad (5.16)$$

sowie für das anfängliche Gasphasengebiet aus (4.35)

$$\Omega^{(0)} = \{nh : 0 \leq n \leq N\}.$$

Die Diskretisierung der Dirichlet-Randbedingung am Poreneingang (4.36) liefert

$$\mathbf{c}^{(m,0)} = \tilde{\mathbf{c}}^{(m)}. \quad (5.17)$$

Zur Diskretisierung der von-Neumann-Randbedingung (4.37) eines verschwindenden Gradienten der Konzentrationen an der jeweils aktuellen, maximalen Porentiefe ist erneut der Einsatz eines geeigneten Differenzenquotienten erforderlich. Alle bisher verwendeten Differenzenquotienten in (5.9) und (5.11) weisen eine quadratische Fehlerordnung auf, so dass dies zur Vorgabe wird. Da die Ableitung hier aber am Rand des Definitionsbereichs der Funktion erfolgt, muss dieser Differenzenquotient speziell konstruiert werden, der den Randpunkt selbst sowie die beiden linken Nachbarn umfasst, damit eine quadratische Fehlerordnung überhaupt erreicht werden kann. Aus dem Ansatz

$$\alpha c_i^{(m,\tilde{n}-2)} + \beta c_i^{(m,\tilde{n}-1)} + \gamma c_i^{(m,\tilde{n})} = h \left( \frac{\partial c_i}{\partial x} \right)^{(m,\tilde{n})} + \mathcal{O}(h^3) \quad (5.18)$$

mit zu bestimmenden Koeffizienten  $\alpha, \beta, \gamma \in \mathbb{R}$  ergibt sich durch Anwendung des Satzes von TAYLOR konkret

$$c_i^{(m,\tilde{n}-2)} - 4c_i^{(m,\tilde{n}-1)} + 3c_i^{(m,\tilde{n})} = 0 \quad \text{mit } \tilde{n}h = l^{(m)} \quad (5.19)$$

als diskretisierte Version der Randbedingung (4.37), die genau am Punkt der maximalen Porentiefe erfüllt sein muss.

Die Berechnung der Werte der Konzentrationen zum neuen Zeitpunkt aus (5.9) unter Berücksichtigung der Randbedingungen (5.17) und (5.19) führt auf ein lineares Gleichungssystem für  $\mathbf{c}^{(m,\tilde{n})}$  für  $\tilde{n} = 1, \dots, h^{-1}l^{(m)}$ . Unter Verwendung des Reaktionsschemas aus (4.1) und (4.2) hat das System folglich die Dimension  $(7h^{-1}l^{(m)}) \times (7h^{-1}l^{(m)})$ , die für verschiedene Zeitschritte unterschiedlich groß sein kann, weil  $\tilde{n} = \tilde{n}(m)$  ist. Sie kann in folgenden Zeitschritten allerdings nicht anwachsen, sondern wird dann echt kleiner, wenn ein Zuwachsen der Pore an einer Stelle auftritt und dadurch die maximal erreichbare Porentiefe verkürzt und das Gebiet der Gasphase damit verkleinert wird. Dieses Gleichungssystem ist nicht symmetrisch, weil zum einen die diskretisierten Reaktionsbeiträge und andererseits die Randbedingung am Porengrund (5.19) nicht symmetrisch sind. Die Matrix des Gleichungssystems ist nur schwach besetzt: die Diskretisierung der Diffusionsterme liefert nur Kopplungen jeweils direkt benachbarter Punkte und die Reaktionsbeiträge sind bezüglich der Ortsdiskretisierung diagonal und liefern nur endlich wenig Beiträge durch die Gasphasen- und Oberflächenreaktionen bezüglich der Diskretisierung der Spezies. Die Alternative einer Lösung dieses Gleichungssystems mittels direkter Verfahren war im Hinblick auf Erweiterungen vor allem des Reaktionsschemas nicht attraktiv. Die iterative Lösung des Gleichungssystems der Konzentrationen wurde unter Verwendung des GMRES-Algorithmus [149, 150] mit einer unvollständigen LU-Zerlegung als Vorkonditionierung berechnet. Werden deutlich umfangreichere Reaktionsschemata verwendet, so dass das Gleichungssystem eine deutliche größere Dimension aufweist, ist die Parallelisierung des Algorithmus zur Lösung dieses Gleichungssystems bei Verwendung iterativer Lösungsmethoden einfacher zu realisieren als im Fall direkter Verfahren.<sup>1</sup>

### 5.2.3 Algorithmus

Der Algorithmus der numerischen Lösung des freien Anfangs-Randwert-Problems des Einzel-Poren-Modells anhand der Gleichungen (5.9), (5.11), (5.12), (5.13) einschließlich der Anfangsbedingungen (5.14) bis (5.16) und der Randbedingungen (5.17) und (5.19) lautet wie folgt:

Zu einem ausgewählten Zeitpunkt  $t = \tilde{m}\tau$  mit  $0 < \tilde{m} < M$  seien der Vektor der Konzentrationen  $\mathbf{c}^{(\tilde{m},n)}$ , die Schichthöhen  $s^{(\tilde{m},n)}$  (jeweils mit  $0 \leq n \leq N$ ) sowie die maximale Porentiefe  $l(\tilde{m})$  und das Gebiet der Gasphase  $\Omega(\tilde{m})$  gegeben. Die Abfolge der Schritte 1.-4. erlaubt die Berechnung aller Daten zum neuen Zeitpunkt:

<sup>1</sup>Es ist zu bedenken, dass umfangreiche Reaktionsschemata existieren, die aufgrund der streng eingehaltenen Stöchiometrie nichtlineare Reaktionsbeiträge in den Konzentrationen einbringen, so dass das in solchen Fällen zu lösende System nichtlinear wird und dann keine direkten Verfahren zur Lösung in Frage kommen, sondern zum Beispiel NEWTON-RAPHSON-Verfahren [130, 142].

1. Berechnung der Konzentrationen zum nächsten Zeitpunkt  $t = (\tilde{m} + 1) \tau$  durch iterative Lösung des Gleichungssystems (5.9)
2. Berechnung des Abscheidungsprofils zum Zeitpunkt  $t = (\tilde{m} + 1) \tau$  durch Berechnung der Schichthöhen im gesamten Gasphasengebiet gemäß (5.11)
3. Berechnung der maximal erreichbaren Porentiefe  $l^{(m)}$  aus (5.12). Test, ob zu diesem Zeitpunkt ein Zuwachsen der Pore stattfindet
4. Aktualisierung des Gasphasengebietes gemäß (5.13)

Dann kann der Algorithmus für den nächsten Zeitschritt wiederholt werden.

## 5.3 Numerische Lösung des CVI-Reaktor-Modells

### 5.3.1 Diskretisierung

Das in Abschnitt 4.4 entwickelte Modell zur Beschreibung der simultanen Infiltration mehrerer zylinderförmiger Poren wird numerisch ebenso unter Verwendung der Methode der Finiten Differenzen gelöst. Die Struktur des Modells, welches aus der Kopplung eines Konvektions-Reaktions-Systems zur Beschreibung des Außenraums (siehe Abschnitt 4.4.3) mit nichtlinearen Konvektions-Diffusions-Reaktions-Systemen für die einzelnen Poren über Dirichlet-Randbedingungen an den Stellen der Poreneingänge, erlaubt die Verwendung der numerischen Lösung der Systeme der einzelnen Poren ohne Modifikationen, nur mit anderen Randbedingungen an den jeweiligen Poreneingängen, die nun keine stationären, sondern transiente Konzentrationen vorschreiben. Hinzu kommt die numerische Lösung des Konvektions-Reaktions-Systems (4.40). Dazu ist zunächst das Gebiet  $\Omega_{\text{außen}}$  ganz analog zum Vorgehen bei der Diskretisierung in 5.2 zu behandeln:

$$\mathcal{V}_{a, h_a} = \{n h_a : n = 0, 1, \dots, N_a\} \quad (5.20)$$

mit  $h_a N_a = L$ . Das Gebiet  $\Omega_{\text{außen}}$  ist zeitlich konstant, so dass hierbei die Verwendung eines ortsfesten Gitters naheliegend ist. Es ist zu betonen, dass die Wahl der Schrittweite  $h_a$  die Diskretisierung innerhalb der einzelnen Poren in keinsten Weise beeinflusst. Die Ortsdiskretisierung der Gasphasengebiete innerhalb der einzelnen Poren erfolgt für jede Pore unabhängig unter Vorgabe einer geeigneten Schrittweite. Wir verzichten auf die genaue Notation für die einzelnen Poren unter Verweis auf die ausführliche Darlegung in 5.2.

Die zeitliche Diskretisierung erfolgt einheitlich für das gesamte System. Die schnellsten Prozesse im gesamten System sind Gasphasenprozesse, die während der gesamten Infiltrationsdauer stattfinden. Die Zeitskalen der Transportprozesse Konvektion und Diffusion und die der Abscheidungsreaktionen sind signifikant länger. Diese Gasphasenprozesse finden aber sowohl im Gebiet außerhalb der Poren als auch innerhalb jeder einzelnen Pore statt. Für die zeitliche Diskretisierung sind aber die schnellsten, zu modellierenden Prozesse entscheidend, die das Maß für eine geeignete Wahl der Zeitschrittweite vorgeben. Aus diesem Grunde ist eine einheitliche Zeitdiskretisierung für alle beteiligten Systeme erforderlich. Zusätzlich erforderte die Realisierung der zeitabhängigen Dirichlet-Randbedingung an den Poreneingängen im Fall nicht-einheitlicher Zeitschrittweiten geeignete Maßnahmen zum Abgleich bzw lieferte direkt Relationen zwischen der Zeitschrittweite im Gebiet  $\Omega_{\text{außen}}$  und den Zeitschrittweiten in den Gebieten  $\Omega_p$  mit  $p = 1, \dots, N_p$ . Zur hier verwendeten Zeitdiskretisierung sei aus diesen Gründen auf (5.3) und (5.4) verwiesen mit  $\tau$  als Zeitschrittweite

Im Folgenden wird zunächst die Diskretisierung des Konvektions-Reaktions-Systems (4.40) im Außenbereich der Poren beschrieben, und danach in Kürze unter Verweis auf 5.2 die Diskretisierung innerhalb der einzelnen Poren.

### Diskretisierung im Gebiet außerhalb der Poren

Angelehnt an die Notation aus (5.7) werden wir eine entsprechende Notation für eine orts- und zeitabhängige Größe  $\phi$  im Außenbereich der Poren vereinbaren:

$$\phi^{(m,n)} := \phi(m\tau, nh_a), \quad 0 < m < M, \quad 0 < n < N_a. \quad (5.21)$$

Damit ist das für den Außenbereich zutreffende Raum-Zeit-Gitter durch die Produktmenge

$$U_{\tau, h_a}^a := \tilde{\mathcal{W}}_\tau \times \tilde{\mathcal{V}}_{h_a} \quad (5.22)$$

gegeben. Unter Verwendung zentraler Differenzenquotienten zur Approximation der partiellen Ortsableitung in (4.40) und eines rückwärtigen Differenzenquotienten ergibt sich für  $0 < m \leq M$  und  $0 < n < N_a$

$$\frac{1}{\tau} \left( c_{a,i}^{(m,n)} - c_{a,i}^{(m-1,n)} \right) = - \frac{v}{2h} \left( c_{a,i}^{(m,n+1)} - c_{a,i}^{(m,n-1)} \right) + r_i \left( m\tau, nh_a, \mathbf{c}_a^{(m,n)} \right). \quad (5.23)$$

Für  $n = N_a$  kann der zentrale Differenzenquotient nicht verwendet werden. Dafür wird auf den Ansatz (5.18) zurückgegriffen, der zur Berechnung eines Differenzenquotienten mit quadratischer Fehlerordnung zur Diskretisierung der Randbedingung an der Stelle der maximalen Porentiefe (5.19) angewandt wurde. Dies liefert für  $0 < m \leq M$  die Differenzgleichung

$$\frac{1}{\tau} \left( c_{a,i}^{(m,N_a)} - c_{a,i}^{(m-1,N_a)} \right) = - \frac{v}{2h} \left( c_{a,i}^{(m,N_a-2)} - 4c_{a,i}^{(m,N_a-1)} + 3c_{a,i}^{(m,N_a)} \right) + r_i \left( m\tau, N_a h_a, \mathbf{c}_a^{(m,N_a)} \right). \quad (5.24)$$

Die Diskretisierung der Anfangsbedingung (4.42) liefert

$$\mathbf{c}_a^{(0,n)} = \mathbf{c}_a^{0(n)}, \quad n = 1, \dots, N_a, \quad (5.25)$$

und die Diskretisierung der Randbedingung am Poreneingang (4.43)

$$\mathbf{c}_a^{(m,0)} = \tilde{\mathbf{c}}_a^{(m)}, \quad m = 0, \dots, M. \quad (5.26)$$

Aus (5.23) bis (5.26) ergibt sich ein lineares System zur Berechnung der Konzentrationen der Spezies zum „neuen“ Zeitpunkt, wozu allein die Kenntnis der Geschwindigkeit  $v$ , der Werte der Geschwindigkeitskonstanten und der Konzentrationen zum „aktuellen“ Zeitpunkt ausreichend ist. Die Matrix dieses Gleichungssystems ist schwach besetzt, band-strukturiert und nicht symmetrisch (einerseits aufgrund der unterschiedlichen Differenzgleichungen für die Punkte innerhalb des Gebietes (5.23) und die Punkte am Rand (5.24) und andererseits aufgrund der Beiträge der Reaktionsterme). Dieses System wird zu jedem Zeitschritt iterativ gelöst unter Anwendung des GMRES-Algorithmus unter Verwendung einer unvollständigen LU-Zerlegung als Vorkonditionierung.

### Diskretisierung in den Gebieten innerhalb der Poren

Hierzu sei auf 5.2 verwiesen, wo detailliert die resultierenden Gleichungen des Differenzschemas abgeleitet wurden, basierend auf dem in 4.4 entwickelten Einzel-Poren-Modell. Konkret ergeben sich hier für jede der einzelnen Poren die Gleichungen (5.9), (5.11), (5.12) und (5.13). Die Anfangsbedingungen in (5.14) bis (5.16) können ebenso wie die Randbedingung an der Stelle der maximalen Porentiefe, (5.19), übernommen werden. Gleichung (5.17) hingegen ist zu ersetzen durch eine diskretisierte Version von (4.36) mit (4.44) für jede der Poren:

$$\mathbf{c}^{(m,0)} = \mathbf{c}(m\tau, x_j^p), \quad j = 1, \dots, N_p, \quad (5.27)$$

wobei  $x_j^p$ ,  $j = 1, \dots, N_p$  für die Positionen der Pore  $j$  innerhalb des Außenbereichs entlang des Substrates steht.

### 5.3.2 Algorithmus

Der Algorithmus zur numerischen Lösung des CVI-Reaktor-Modells kann wie folgt beschrieben werden: Zu einem ausgewählten Zeitpunkt  $t = \tilde{m}\tau$  mit  $0 < \tilde{m} < M$  seien als gegeben die folgenden Daten vorausgesetzt:

- im Außenbereich
  - der Vektor der Konzentrationen  $\mathbf{c}_a^{(\tilde{m},n)}$ ,
  - der Wert der Strömungsgeschwindigkeit  $v$
- innerhalb jeder einzelnen Pore
  - der Vektor der Konzentrationen  $\mathbf{c}^{(\tilde{m},n)}$ ,
  - die Schichthöhen  $s^{(\tilde{m},n)}$ ,
  - die maximale Porentiefe  $l(\tilde{m})$ ,
  - das Gebiet der Gasphase  $\Omega(\tilde{m})$ .

Die einzelnen Schritte zur Berechnung aller Daten zum darauf folgenden Zeitschritt sind

1. Berechnung der Konzentrationen der Spezies im Außenbereich zum nächsten Zeitpunkt  $t = (\tilde{m} + 1) \tau$  durch iterative Lösung des Gleichungssystems aus (5.23) bis (5.26)
2. Festsetzen der Randbedingungen für die Gleichungssysteme jeder einzelnen Pore gemäß (5.27)
3. Berechnung aller Daten innerhalb jeder einzelnen Pore zum nächsten Zeitpunkt  $t = (\tilde{m} + 1) \tau$ :
  - 3.1 Berechnung der Konzentrationen zum nächsten Zeitpunkt  $t = (\tilde{m} + 1) \tau$  durch iterative Lösung des Gleichungssystems (5.9)
  - 3.2 Berechnung des Abscheidungsprofils zum Zeitpunkt  $t = (\tilde{m} + 1) \tau$  durch Berechnung der Schichthöhen im gesamten Gasphasengebiet gemäß (5.11)
  - 3.3 Berechnung der maximal erreichbaren Porentiefe  $l^{(m)}$  aus (5.12). Test, ob zu diesem Zeitpunkt ein Zuwachsen der Pore stattfindet
  - 3.4 Aktualisierung des Gasphasengebietes gemäß (5.13)

Die Berechnung der neuen Daten innerhalb der einzelnen Poren kann vollkommen unabhängig voneinander geschehen, welches konkret auf mögliche Perspektiven in Richtung Parallelisierung der Berechnung hinweist. Das ein Ausströmen aus den Poren heraus vernachlässigt wird (vergleiche die Annahmen für das CVI-Reaktor-Modell in 4.4.2), kann nach den Berechnungen der neuen Daten innerhalb der einzelnen Poren die Berechnung aller Daten zum nächsten Zeitschritt beginnen.

## 5.4 Implementierung

Die Implementierung der oben beschriebenen Algorithmen sowohl zur numerischen Lösung des Einzel-Poren-Modells als auch des CVI-Reaktor-Modells erfolgte in objektorientiertem Rahmen in der Programmiersprache C++. Es wurde eine Klassenhierarchie entwickelt, die sich an der mathematischen Struktur des Problems orientiert und folgende Klassen umfasst:

- `Domain`,
- `ReactionScheme`,
- `ConcentrationDistribution`,
- `InitialConditions`,
- `Reaction`,



- `BoundaryConditions`,
- `ConvectionAndReaction`,
- `DiffusionAndReaction`,
- `Reactor`

Zusätzlich werden weitere Klassen mit technischer Bedeutung eingeführt, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll. Die oben aufgelisteten Klassennamen deuten bereits die Verwendung dieser Klassen an. Hinzuzufügen ist, dass ein Objekt der Klasse `Reaction` eine Komposition aus jeweils einem Objekt der Klassen `Domain`, `ReactionScheme`, `ConcentrationDistribution` und `InitialConditions` darstellt. Die Klassen `ConvectionAndReaction` und `DiffusionAndReaction` sind von der Klasse `Reaction` in geeigneter Weise abgeleitet und enthalten jeweils zusätzlich ein Objekt der Klasse `BoundaryConditions` und Variablen für die Strömungsgeschwindigkeit bzw. für die Diffusionskoeffizienten und die Schichthöhe. Die Klasse `Reactor` ist wiederum von der Klasse `ConvectionAndReaction` abgeleitet und enthält für jede einzelne Pore ein Objekt der Klasse `DiffusionAndReaction` zusätzlich zu den Positionen der Poren innerhalb des Substrates bzw. des Reaktors. Die Klassen `ConvectionAndReaction` und `DiffusionAndReaction` wurden in Anlehnung an die berücksichtigten Prozesse benannt.

Im Fall des Zusammenwachsens der Pore (an einem beliebigen Punkt) wird das Gebiet der Gasphase angepasst (siehe (4.20)). Weil dann nur noch im Bereich der Pore vor der Stelle des Zusammenwachsens die Unabhängigen zeitlich veränderlich sind, verringert sich die Anzahl der Freiheitsgrade des zu lösenden Systems sprunghaft, weil die äquidistante Diskretisierung nicht aufgegeben bzw. verändert wird, sondern nur noch die entsprechenden Punkte berücksichtigt werden.

Zur iterativen Lösung der linearen Gleichungssysteme mittels des GMRES-Verfahrens wurde die frei verfügbare Zusammenstellung wichtiger Klassen für Matrizen und Vektoren, `MV++` [136] zusammen mit den frei verfügbaren numerischen Bibliotheken `SparseLib++` [137] und `IML++` [69] verwendet.



# Kapitel 6

## Ergebnisse und Verifikation

### 6.1 Einleitung

Dieses Kapitel präsentiert die Ergebnisse der Simulation des CVI-Prozesses gemäß der in den vorherigen Kapiteln entwickelten Modelle und beschriebenen Implementierungen der numerischen Lösungsverfahren. Zunächst werden die Ergebnisse des Einzel-Poren-Modells aus Kapitel 4.3 vorgestellt. Im Anschluss werden die numerischen Ergebnisse des CVI-Reaktor-Modells präsentiert und interpretiert. Diese erlauben erste Rückschlüsse auf die Bedingungen, unter denen eine gegebene poröse Struktur vollständig infiltriert werden kann. Schließlich kann aufgrund der Verfügbarkeit experimenteller Daten über Abscheidungsprofile [85] eine Verifikation des CVI-Reaktor-Modells unter den entsprechenden Bedingungen durchgeführt werden.

### 6.2 Ergebnisse des Einzel-Poren-Modells

In diesem Abschnitt werden die numerischen Ergebnisse für die Infiltration einer einzelnen zylinderförmigen Pore vorgestellt und diskutiert. Diese Problemstellung erlaubt die Variation der nachfolgend aufgeführten Parameter mit den jeweils angegebenen Werten

- Porenlänge (0.03 m, 0.08 m, 0.12 m)
- Porendurchmesser (0.1 mm, 1.0 mm)
- Druck (10 kPa, 20 kPa)
- Temperatur (1373 K, 1423 K)

sowie unterschiedliche Randbedingungen (also die Vorgabe unterschiedlicher Gaszusammensetzungen am Poreneingang). In Abhängigkeit dieser Parameter lassen sich die Form der Abscheidungsprofile, die Zusammensetzung der Gasphase und der abgeschiedenen Kohlenstoffschicht untersuchen, basierend auf Implementierungen des in Kapitel 4.3 beschriebenen Modells. Dies wird in den einzelnen Abschnitten dieses Kapitels geschehen.

In Tabelle 6.1 sind die Werte der binären Diffusionskoeffizienten zwischen den einzelnen Spezies und Methan jeweils für Temperaturen von 1373 K und 1423 K und Drücke von 10 kPa und 20 kPa zusammengestellt, die in den Simulationen verwendet wurden. Diese wurden berechnet gemäß der Chapman-Enskog-Approximation (4.16) unter Verwendung gemittelter Daten für die einzelnen Speziesklassen [156]. In den Tabellen 6.2 und 6.3 sind die Werte der Geschwindigkeitskonstanten gelistet, die (theoretisch druckunabhängig, da die Reaktionen in den Schemata (4.1) und (4.2) von erster Ordnung angenommen wurden) auf den Resultaten der Parameteridentifikation [5] und der Annahme eines Arrhenius-Gesetzes für die Temperatur-Abhängigkeit (4.9) beruhen.

Durch Variation der Parameter Porenlänge und Porendurchmesser kann der Einfluss unterschiedlicher

	$D^{\text{bin}}(T, p)$ [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ]			
	$p = 10 \text{ kPa}$		$p = 20 \text{ kPa}$	
	$T = 1373 \text{ K}$	$T = 1423 \text{ K}$	$T = 1373 \text{ K}$	$T = 1423 \text{ K}$
$\text{CH}_4$	$3.16 \cdot 10^{-3}$	$3.333 \cdot 10^{-3}$	$1.58 \cdot 10^{-3}$	$1.667 \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_1$	$3.212 \cdot 10^{-3}$	$3.388 \cdot 10^{-3}$	$1.606 \cdot 10^{-3}$	$1.694 \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_2$	$2.50 \cdot 10^{-3}$	$2.638 \cdot 10^{-3}$	$1.25 \cdot 10^{-3}$	$1.319 \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_{\geq 6}$	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$6.330 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$3.165 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 6.1: Werte der binären Diffusionskoeffizienten der einzelnen Speziesklassen mit Methan

$i$	$k_i(T = 1373 \text{ K})$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$k_i(T = 1423 \text{ K})$ [ $\text{s}^{-1}$ ]
1	$7.129 \cdot 10^{-1}$	$2.082 \cdot 10^{-1}$
2	$2.759 \cdot 10^3$	$3.218 \cdot 10^3$
3	3.649	4.335

Tabelle 6.2: Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Gasphasenreaktionen bei  $T = 1373 \text{ K}$  und  $T = 1423 \text{ K}$ 

Geometrien auf die Abscheidungsprofile innerhalb der Poren studiert werden. Die Variation der „äußeren“ Parameter Temperatur und Druck verändert die unterschiedlichen Gewichtungen der Diffusion im Verhältnis zu den Reaktionen: durch eine reine Druckänderung werden nur die effektiven Diffusionskoeffizienten vermindert, so dass dadurch eine Situation entsteht, in der die Reaktionen gegenüber dem Transportprozess der Diffusion innerhalb der Poren bevorzugt ablaufen bzw. dominieren können. Eine Erhöhung der Temperatur führt aufgrund des Arrhenius-Ansatzes (4.9) einerseits zu schneller ablaufenden Reaktionen (sowohl Gasphasen- als auch Oberflächenreaktionen) infolge größerer Werte der Geschwindigkeitskonstanten, andererseits aber auch zu erleichteter Diffusion (siehe die Temperaturabhängigkeit sowohl des binären ( $D_i^{\text{bin}} \propto T^{3/2}$ ,  $i \in \{\text{CH}_4, \text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_{\geq 6}\}$ ) als auch des Knudsen-Diffusionskoeffizienten ( $D_i^K(t, x) \propto T^{1/2}$ ,  $i \in \{\text{CH}_4, \text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_{\geq 6}\}$ ) in den Gleichungen (4.16) und (4.17)). Es ist jedoch anzumerken, dass bei den angegebenen, moderaten Temperaturdifferenzen von 50 K die Änderungen der Diffusionskoeffizienten im Gegensatz zu denen der Geschwindigkeitskonstanten nur sehr gering sind. Eine Erhöhung der Temperatur verschiebt den Akzent also in Richtung der Reaktionen und weg von der Diffusion.

Folglich ist die Parameterkonstellation  $T = 1373 \text{ K}$ ;  $p = 10 \text{ kPa}$  diejenige, bei der die Diffusion gegenüber den Reaktionen den größten Stellenwert besitzt, während im anderen Extrem hoher Temperaturen und großer Drücke  $T = 1423 \text{ K}$ ;  $p = 20 \text{ kPa}$  die Diffusion gegenüber den Reaktionen deutlich unterdrückt wird. Wie die Ergebnisse zeigen werden, ist es insbesondere dieses Wechselspiel zwischen Reaktionen und den Transportprozessen, das ganz entscheidend zum besseren Verständnis des komplexen Prozesses

$i$	$k_i(T = 1373 \text{ K})$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$k_i(T = 1423 \text{ K})$ [ $\text{s}^{-1}$ ]
4	$4.067 \cdot 10^{-1}$	$8.779 \cdot 10^{-1}$
5	$5.906 \cdot 10^{-1}$	$9.171 \cdot 10^{-1}$
6	$2.985 \cdot 10^{-1}$	$5.821 \cdot 10^{-1}$

Tabelle 6.3: Werte der Geschwindigkeitskonstanten  $k_4$ ,  $k_5$  und  $k_6$  bei  $T = 1373 \text{ K}$  und  $T = 1423 \text{ K}$

der CVI beiträgt und sich konkret in der Identifikation geeigneter Prozessbedingungen zur vollständigen Infiltration einer gegebenen Struktur niederschlägt.

Die Wahl genau dieser Parameterwerte wurde aufgrund der bei  $T = 1373$  K und  $p = 10$  kPa experimentell verfügbaren Daten nahe gelegt (aus welchen die Werte der Geschwindigkeitskonstanten bestimmt wurden (siehe 4.2.4). Die zusätzlichen Konstellationen wurden gemäß der gerade geschilderten Abhängigkeiten festgelegt.

Als Parameter der Diskretisierung wurde  $N = 200$  gewählt und die Stabilität der numerischen Lösung war bei einem Zeitinkrement von  $\tau = 1$  h gegeben.

### 6.2.1 Form der Abscheidungsprofile

Die Abscheidungsprofile innerhalb der zylinderförmigen Pore sind in Abbildung 6.1 (links) für Poren mit dem Durchmesser  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4}$  m und in Abbildung 6.1 (rechts) für Poren mit dem Durchmesser  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3}$  m zu sehen, jeweils für  $T = 1373$  K und  $p = 10$  kPa nach Infiltrationszeiten von  $t = 600$  h,  $t = 900$  h,  $t = 1200$  h und  $t = 1500$  h. Die Darstellung ist radialsymmetrisch gewählt, um einen besseren Eindruck der räumlichen Verteilung des abgeschiedenen Kohlenstoffs innerhalb der Pore zu ermöglichen. Das zugrunde liegende Modell aus Kapitel 4.3 ist dennoch ein räumlich eindimensionales.

Deutlich zu erkennen ist die erwartete Abhängigkeit der Profile von der Porengeometrie (genauer der Porenlänge). In den kurzen Poren sind die Abscheidungsprofile monoton steigend und suggerieren die Möglichkeit einer vollständigen Infiltration der kurzen Poren nach theoretisch unendlich langer Infiltrationszeit. In den längeren Poren erreichen die Abscheidungsprofile in den hinteren Porenbereichen horizontale Form, so dass anhand dieser Daten nicht zweifelsfrei vorhergesagt werden kann, ob unter diesen Bedingungen eine vollständige Infiltration oder ein Zuwachsen der Pore erfolgen wird.

Aus dem Verlauf der Abscheidungsprofile ist die Abnahme der Abscheidungs geschwindigkeit deutlich zu erkennen, wenn zum Beispiel die Schichthöhen nach  $t = 600$  h und  $t = 1200$  h verglichen werden oder die Unterschiede in der Schichthöhe nach jeweils weiteren 300 h betrachtet werden. Diese Abnahme ist darauf zurückzuführen, dass die Wachstumsgeschwindigkeit der abgeschiedenen Kohlenstoffschicht im zugrunde liegenden Modell linear vom lokalen Verhältnis der Oberfläche zum Volumen abhängt, welches mit kleiner werdendem Porendurchmesser selbst immer kleiner wird. Dieser Trend gilt sogar noch in verstärktem Maße für die hinteren Bereiche der längeren Poren.

Die gleiche Analyse der Form der Abscheidungsprofile kann bei anderen Kombinationen von Druck und Temperatur durchgeführt werden. Für  $T = 1373$  K und  $p = 20$  kPa sind die entsprechend resultierenden Profile in Abbildung 6.2 zusammengefasst. Bedingt durch die deutlich niedrigeren Werte der effektiven Diffusionskoeffizienten weisen die Abscheidungsprofile größere Steigungen im Bereich des Poreneingangs auf. Es kann nun im Fall der ganz langen Poren ein Zuwachsen im mittleren Bereich konstatiert werden, welches eine vollständige Infiltration unter diesen Bedingungen nicht zulässt und zu nicht-infiltriertem Porenvolumen im hinteren Porenbereich führt.

Im Fall einer Erhöhung der Temperatur um nur 50 K verändern sich sowohl die Werte der Geschwindigkeitskonstanten der betrachteten chemischen Reaktionen als auch die Werte der Diffusionskoeffizienten, und die Abscheidungsprofile zeigen deutlich andere Formen. Dies gilt sowohl für  $p = 10$  kPa (siehe Abbildung 6.3) als auch für  $p = 20$  kPa (siehe Abbildungen 6.4 und 6.5).

Der Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Werte der Diffusionskoeffizienten ist eher gering angesichts der  $T^{3/2}$ -Abhängigkeit des binären Diffusionskoeffizienten (4.16) und der  $T^{1/2}$ -Abhängigkeit des Knudsen-Anteils (4.17), wohingegen sich die Druckänderung um den Faktor 2 deutlich stärker auswirkt. Die Erhöhung der Temperatur hat vielmehr die Änderung der Werte der Geschwindigkeitskonstanten zur Folge, deren Temperaturabhängigkeit durch das Arrhenius-Gesetz (4.9) gegeben ist. Gegenüber der Ausgangskonstellation von  $T = 1373$  K;  $p = 10$  kPa ist im Falle  $T = 1423$  K;  $p = 20$  kPa die Diffusion gegenüber den reaktiven Prozessen abgeschwächt und gegenüber den reaktiven Prozessen sehr stark unterdrückt. Als direkte Folge ist in Abbildung 6.4 zu beobachten, dass im Fall kurzer und mittlerer Poren die hinteren Porenbereiche signifikant infiltriert werden, im Fall langer Poren allerdings frei bleiben. Die Formen der Abscheidungsprofile weisen in den Konstellationen  $T = 1373$  K;  $p = 20$  kPa bzw.  $T = 1423$  K;  $p = 10$  kPa sehr große Ähnlichkeiten auf (siehe Abbildungen 6.2 und 6.3). Demnach besitzt für die hier verwendeten Porengeometrien die moderate Temperaturerhöhung (und damit schneller ablaufende chemische Reaktionen) sehr ähnliche Auswirkungen wie eine Verdoppelung des Drucks (und

dadurch die Verminderung der diffusiven Prozesse).

Die Wechselwirkung zwischen dem Transport innerhalb der Pore durch Diffusion und der Abscheidung auf der Substratoberfläche infolge Gasphasen- und Oberflächenreaktionen hat entscheidenden Einfluss auf die Form des Abscheidungsprofils. Vergleicht man Ergebnisse bei gleichen Porengeometrien und gleicher Temperatur, aber verschiedenen Drücken, so sind größere Gradienten in den Schichthöhen zu registrieren. Diese sind darauf zurückzuführen, dass bei höheren Drücken die Speziesklassen verstärkt in der engen Nähe ihrer Entstehungsorte weiter reagieren und schließlich festen Kohlenstoff bilden. Bei verstärkter Diffusion aufgrund kleiner Drücke findet über größere Bereiche bevorzugt ein Konzentrationsausgleich statt. Ganz evident wird diese Tatsache bei den ganz langen Poren, in deren hinteren Bereichen kein Zuwachsen stattfindet. Ein großer Teil (vor allem der größeren  $C_{\geq 6}$ -Speziesklasse) wurde bereits im vorderen und mittleren Porenbereich durch chemische Reaktionen verbraucht.

Im Fall der Poren mit  $l_0 = 0.08$  m und  $l_0 = 0.1$  m entstehen bei der Konstellation  $T = 1423$  K;  $p = 20$  kPa sehr charakteristische Abscheidungsprofile (siehe Abbildung 6.4). Für  $l_0 = 0.08$  m sind diese in Abbildung 6.5 nochmals in vergrößerter Auflösung zu sehen: die dünnen Poren mit  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4}$  m wachsen gegen Ende der betrachteten Infiltrationsdauer im mittleren Bereich zu, so dass dann im hinteren Bereich die entstandenen Hohlräume bestehen bleiben. Das hier entwickelte Modell läßt sich nicht auf die Vorgänge in diesen Hohlräumen anwenden. Die dickeren Poren mit  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3}$  m werden „von hinten nach vorne“ infiltriert, so dass nach Ende der betrachteten Infiltrationsdauer mehr als die hintere Hälfte der Pore vollständig infiltriert wurde.

Die ganz langen Poren sind bis  $t = 1500$  h noch an keiner Stelle zusammengewachsen, dafür weisen sie in beiden Varianten des Porendurchmessers sehr ausgedehnte Hohlräume im hinteren Porenbereich auf. Da der Porendurchmesser an den „kritischen“ Stellen sehr klein geworden ist, finden folglich ebenso die Transportprozesse zwischen den vorderen und hinteren Porenbereichen nur in extrem geringen Maße statt. Dies erklärt die sehr herabgesetzte Infiltrationsgeschwindigkeit in den hinteren Porenbereichen, in denen sich die Schichtdicke nur noch sehr wenig ändert, nachdem die kritische Stelle im mittleren Bereich so dünn geworden ist.

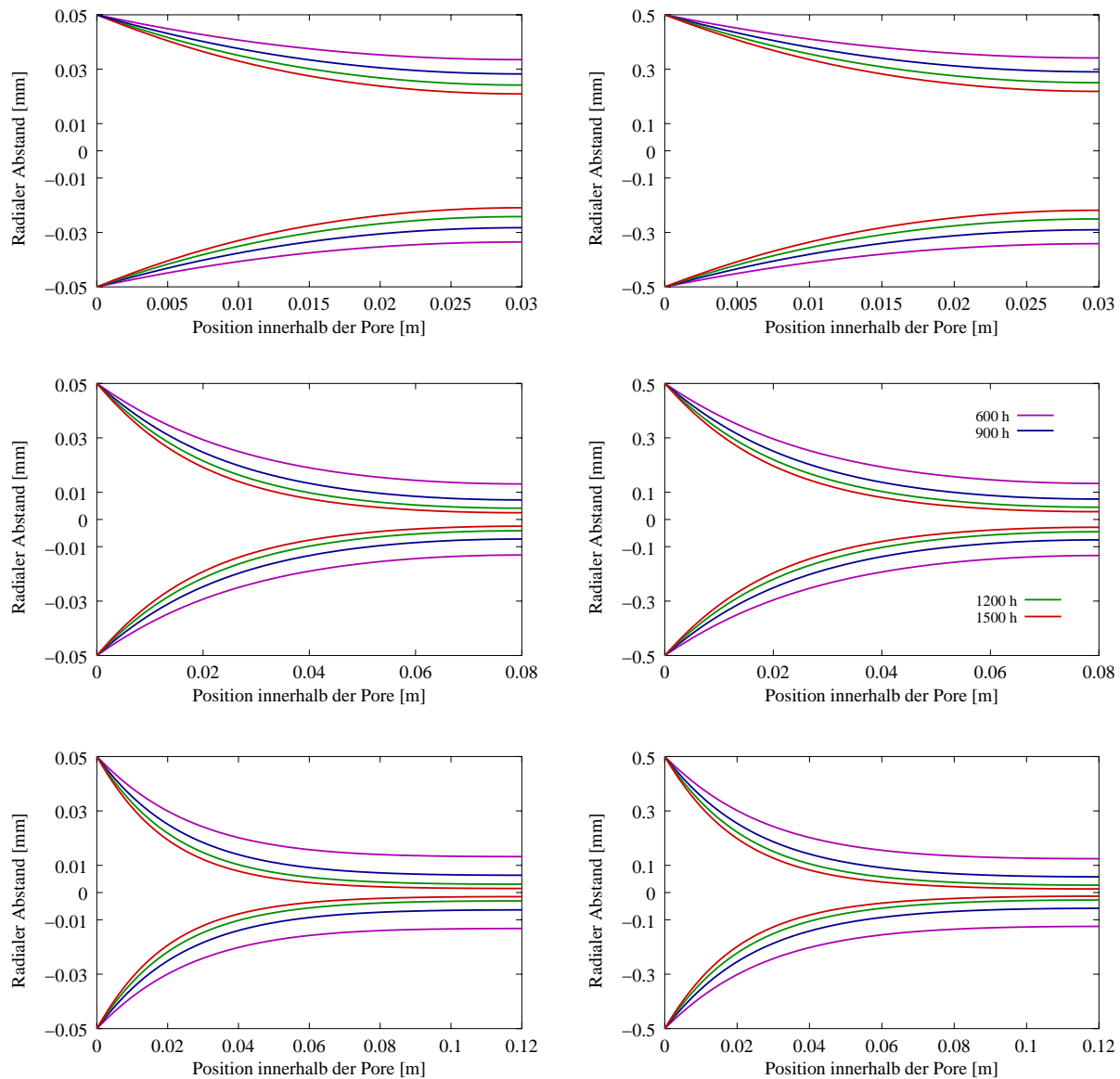


Abbildung 6.1: Abscheidungsprofile für  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4}$  m (links) und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3}$  m (rechts) jeweils für  $T = 1373$  K und  $p = 10$  kPa zu verschiedenen Zeiten (Legende gilt für alle Diagramme)

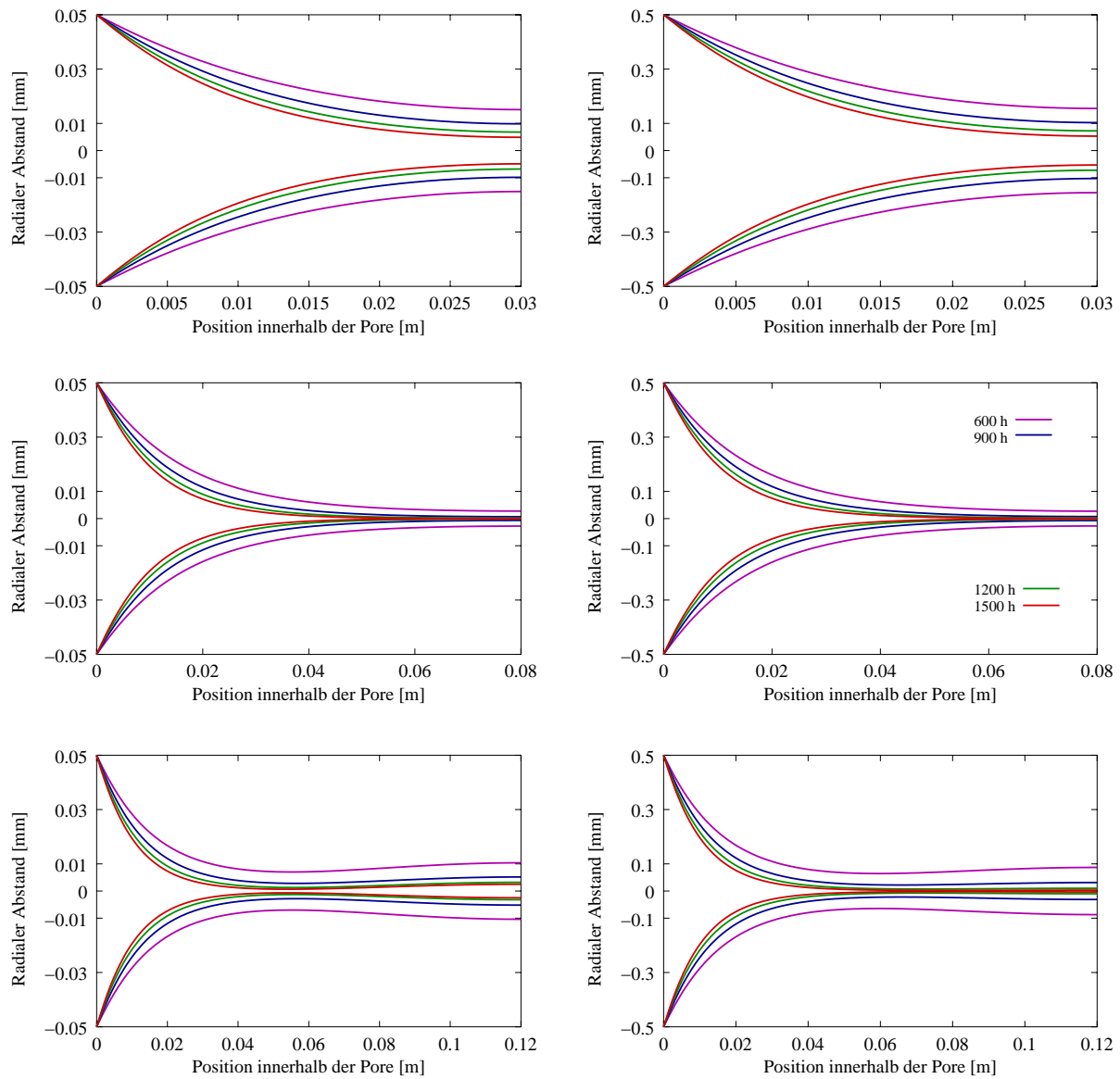


Abbildung 6.2: Abscheidungsprofile für  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4}$  m (links) und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3}$  m (rechts) jeweils für  $T = 1373$  K und  $p = 20$  kPa zu verschiedenen Zeiten (Legende gilt für alle Diagramme)



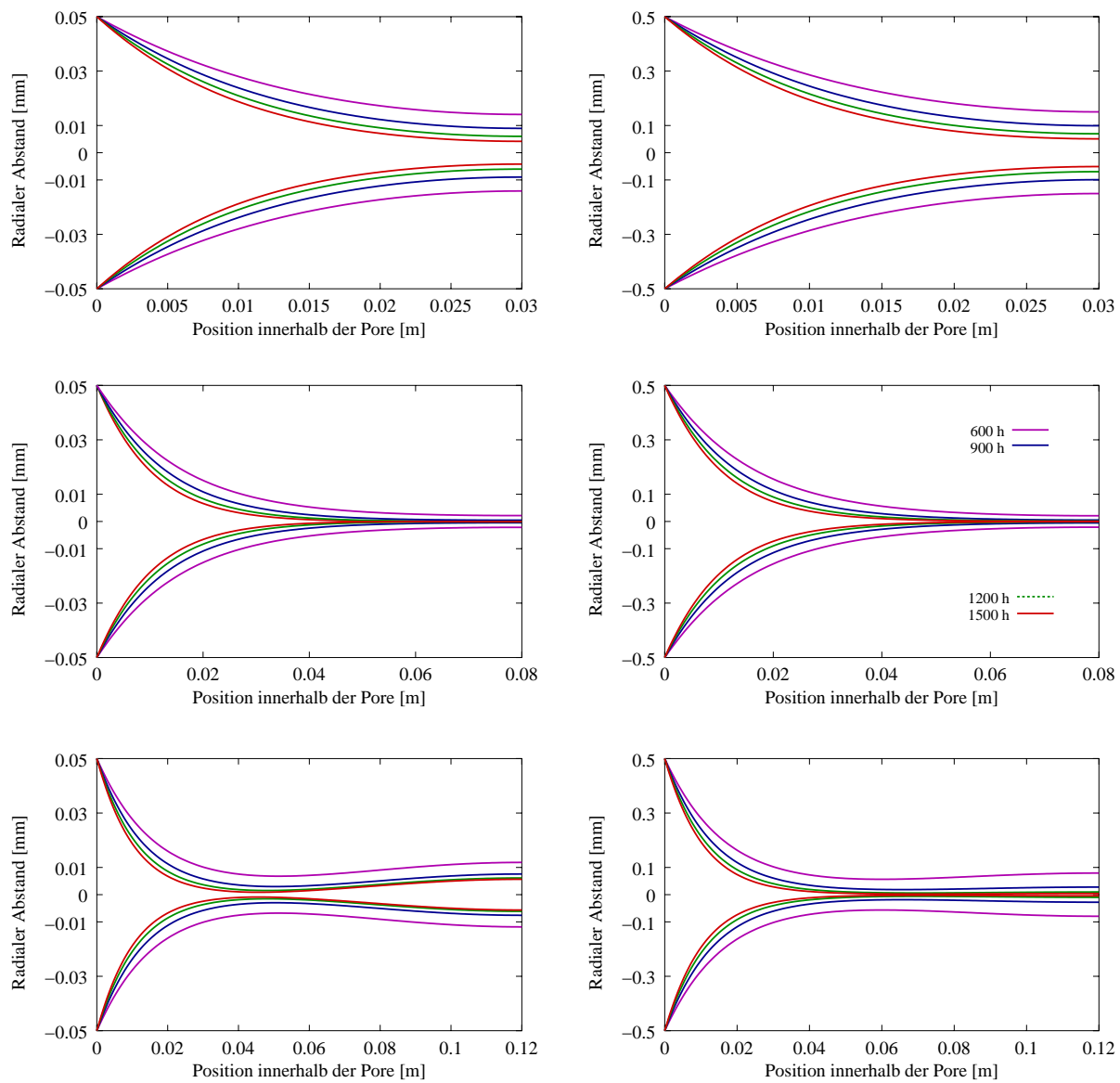


Abbildung 6.3: Abscheidungsprofile für  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4}$  m (links) und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3}$  m (rechts) jeweils für  $T = 1423$  K und  $p = 10$  kPa zu verschiedenen Zeiten (Legende gilt für alle Diagramme)

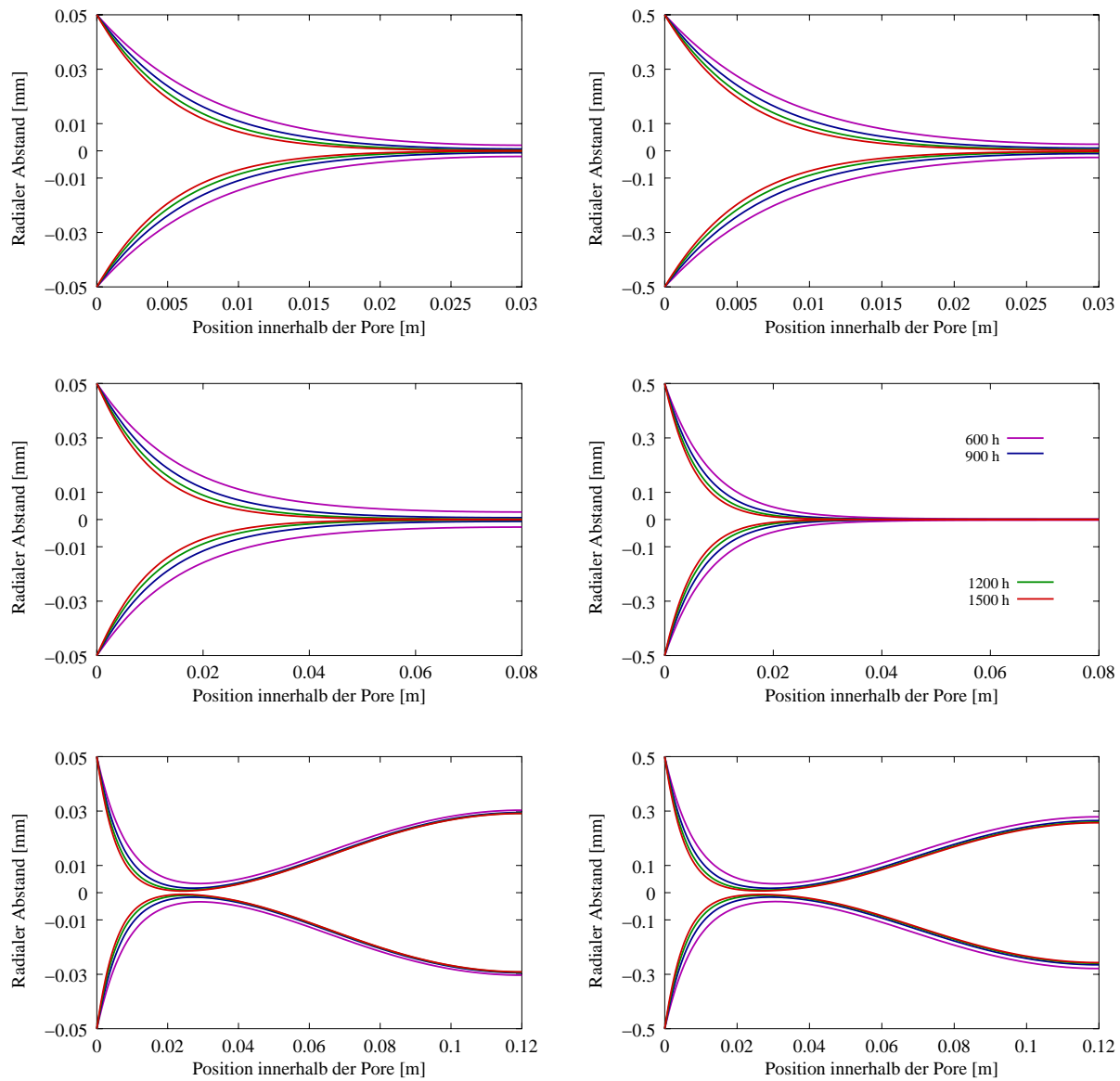


Abbildung 6.4: Abscheidungsprofile für  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4}$  m (links) und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3}$  m (rechts) jeweils für  $T = 1423$  K und  $p = 20$  kPa zu verschiedenen Zeiten (Legende gilt für alle Diagramme)

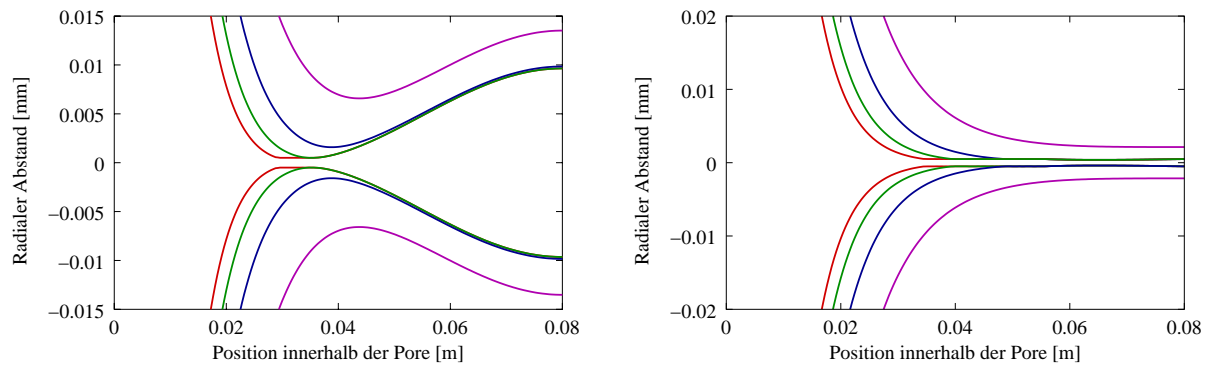


Abbildung 6.5: Abscheidungsprofile für  $l_0 = 0.08$  m und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4}$  m (links) und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3}$  m (rechts) jeweils für  $T = 1423$  K und  $p = 20$  kPa zu verschiedenen Zeiten in größerer Auflösung

### Abhängigkeit der Abscheidungsprofile von den Randbedingungen am Poreneingang

Die Abhängigkeit der Form der Abscheidungsprofile von den Randbedingungen am Poreneingang soll unter Kenntnis aller oben gefundenen bzw. bestätigten Zusammenhänge nur für den Fall des initialen Porendurchmessers von  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3}$  m veranschaulicht werden. Zur Bestimmung der verschiedenen Randbedingungen, also der Werte der Konzentrationen der Gasphasenspezies am Poreneingang, wird im Diffusions-Reaktions-System (4.14) der Diffusionsbeitrag vernachlässigt und die Konzentrationen jeweils nur am Ort  $x = 0$  ausgewertet:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t}(t, x = 0) = r_i(t, x = 0, \mathbf{c}(t, x = 0)), \quad t > 0 \quad (6.1)$$

wobei die Reaktionsraten  $r_i$  auf der rechten Seite wie im ursprünglichen System (4.14) aus dem gewählten Reaktionsschema für die Gasphase (4.1) folgen. Als Anfangsbedingung für das Reaktions-System (6.1) wird reines Methan gewählt:

$$\mathbf{c}_i(t = 0, x = 0) = \begin{pmatrix} \frac{p}{RT} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

Damit simuliert das Reaktions-System (6.1) eine thermische Vorzersetzung des Methans, die in vielen technischen Anwendungen nicht vollkommen auszuschließen ist.

Bei  $T = 1373$  K zeigen die Werte der Konzentrationen nach  $t = 0.17$  s und  $t = 0.34$  s einen 10% bzw. 20% Abbau des bei  $t = 0$  vorhandenen Methans. Die relativen Zusammensetzungen der Gasphase zu diesen Zeitpunkten werden als verschiedene Randbedingungen für das Diffusion-Reaktions-System (4.14) gewählt. In Tabelle 6.4 sind die relativen Anteile der einzelnen Gasphasenspezies sowohl für  $T = 1373$  K als auch für  $T = 1423$  K jeweils zu zwei verschiedenen Zeitpunkten zusammengestellt. In den Abbildungen 6.6 bis 6.9 sind die Abscheidungsprofile zu den entsprechenden Zeitpunkten für verschiedene ausgewählte Bedingungen, Porenängen und Randbedingungs-Konstellationen für einen Porendurchmesser von  $d_p^0 = 1$  mm zu sehen. Die jeweils linken Abbildungen stellen Randbedingungen am Poreneingang dar, die einer Methanvorzersetzung von ca. 10% entsprechen (also einem 90% Gasphasenanteil von Methan), wohingegen die jeweils rechten Abbildungen eine Vorzersetzung von Methan von ca 20% entsprechen. Die Resultate für den Porendurchmesser von  $d_p^0 = 0.1$  mm gleichen diesen sehr, so dass kein entscheidender Einfluss des Porendurchmessers bei diesem Vergleich der Abscheidungsprofile in Abhängigkeit der Randbedingungen am Poreneingang festzustellen ist.

Die Abscheidung am Poreneingang ist in allen Konstellationen und Porengeometrien deutlich ausgeprägter als in den korrespondierenden Situation mit der Randbedingung reinen Methans am Poreneingang. Dies resultiert aus der Existenz nicht unerheblicher Mengen der Speziesklassen  $C_2$  und  $C_{\geq 6}$  in diesen

	relativer Anteil an gesamter Gasphase [%]			
	$T = 1373$ K		$T = 1423$ K	
	$t = 0.17$ s	$t = 0.34$ s	$t = 0.05$ s	$t = 0.11$ s
CH <sub>4</sub>	89.10	79.99	90.44	80.56
C <sub>1</sub>	0.2305	0.2069	0.5868	0.5231
C <sub>2</sub>	7.857	11.10	7.943	14.79
C <sub>≥6</sub>	2.813	8.698	1.026	4.122

Tabelle 6.4: Relative Zusammensetzung der Gasphase für verschiedene Temperaturen und zu verschiedenen Zeiten, die als Randbedingungen für das System (4.14) verwendet werden

Bereichen innerhalb der Gasphase.

Erwartungsgemäß ist der Einfluss der Randbedingungen am Poreneingang auf die Abscheidungsprofile innerhalb der langen Poren geringer als im Fall der kurzen Poren. Vor allem innerhalb der kurzen Poren mit  $l_0 = 0.03$  m treten folgerichtig ebenso im hinteren Bereich verglichen mit den vorherigen Resultaten aus Abb. 6.1 bis 6.4 deutlich größere Schichtdicken auf. Dadurch wird in den kurzen Poren ein signifikant größerer Infiltrationsgrad erreicht als bei reinem Methan am Poreneingang, welches im Fall von  $T = 1423$  K und  $p = 20$  kPa am ausgeprägtesten ist.

Für die Poren der Länge  $l_0 = 0.08$  m ist für  $T = 1423$  K und  $p = 20$  kPa im hinteren Porenbereich keine vollständige Infiltration mehr zu konstatieren, wie es bei reinem Methan am Poreneingang noch der Fall war ((siehe Abbildung 6.4)).

Im Fall der langen Poren mit  $l_0 = 0.12$  m sind die qualitativ größten Unterschied zu den Situationen mit reinem Methan am Poreneingang bei den Parameterkonstellationen  $T = 1373$  K;  $p = 20$  kPa und  $T = 1423$  K;  $p = 10$  kPa festzuhalten und hierbei vor allem bei einem Porendurchmesser von  $d_p^0 = 1$  mm. Die Hohlräume im hinteren Porenbereich sind in den jeweils unteren Diagrammen in den Abbildungen 6.7 und 6.8 deutlich größer als in den korrespondierenden Fällen in den Abbildungen 6.2 und 6.3. Die kritische Stelle des geringsten freien Porendurchmessers ist in den Fällen mit  $d_p^0 = 1$  mm deutlich weiter zum Poreneingang hin verschoben, welches die Ursache für die größeren Hohlräume in den hinteren Porenbereichen darstellt.

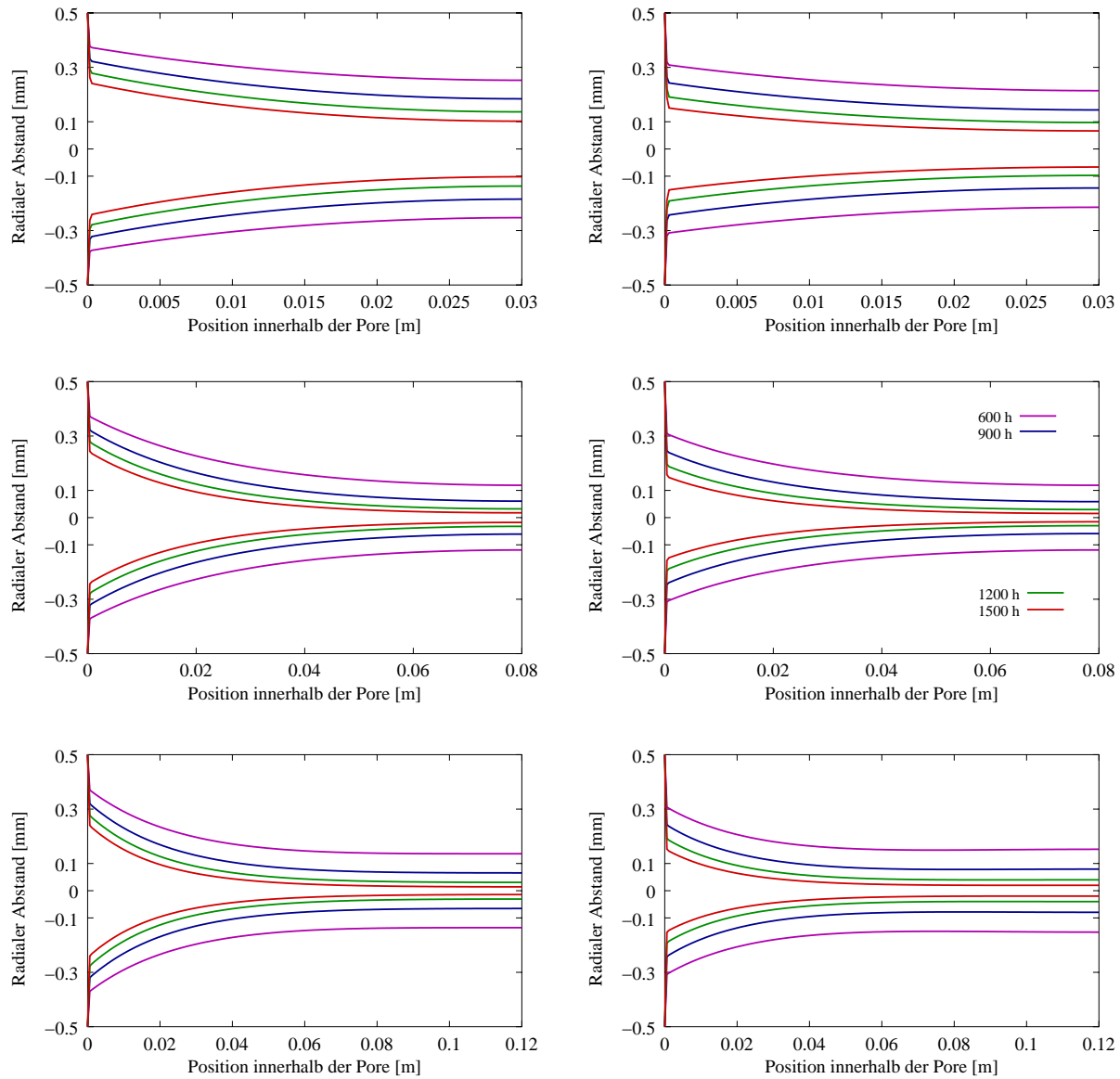


Abbildung 6.6: Abscheidungsprofile bei  $T = 1373$  K und  $p = 10$  kPa für  $d_p^0 = 1$  mm für verschiedene Porenlängen und Randbedingungen am Poreneingang: Methananteil ca. 90% (links), Methananteil ca. 80% (rechts) (Legende gilt für alle Diagramme)

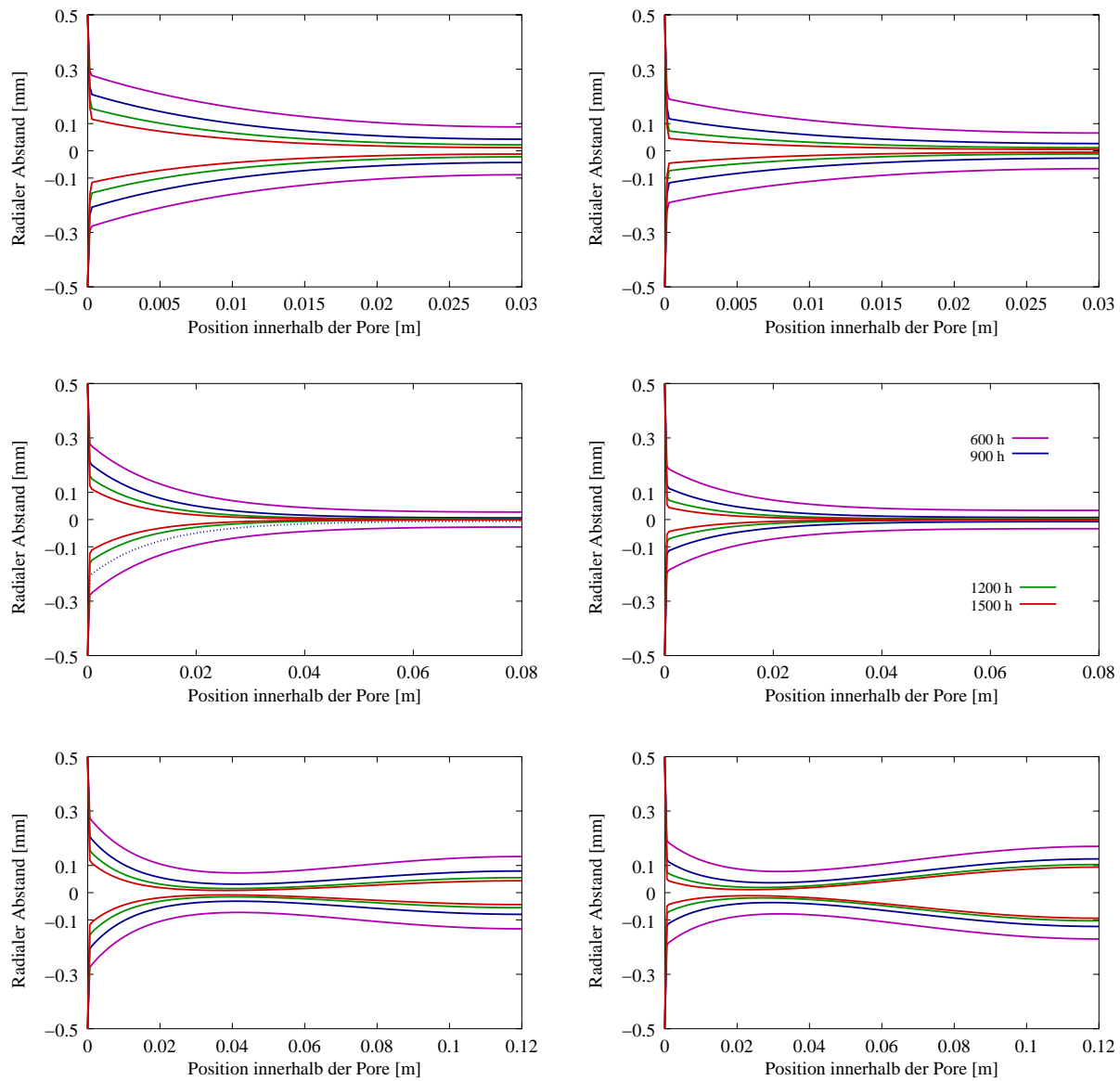


Abbildung 6.7: Abscheidungsprofile bei  $T = 1373$  K und  $p = 20$  kPa für  $d_p^0 = 1$  mm für verschiedene Porenlängen und Randbedingungen am Poreneingang: Methananteil ca. 90% (links), Methananteil ca. 80% (rechts) (Legende gilt für alle Diagramme)

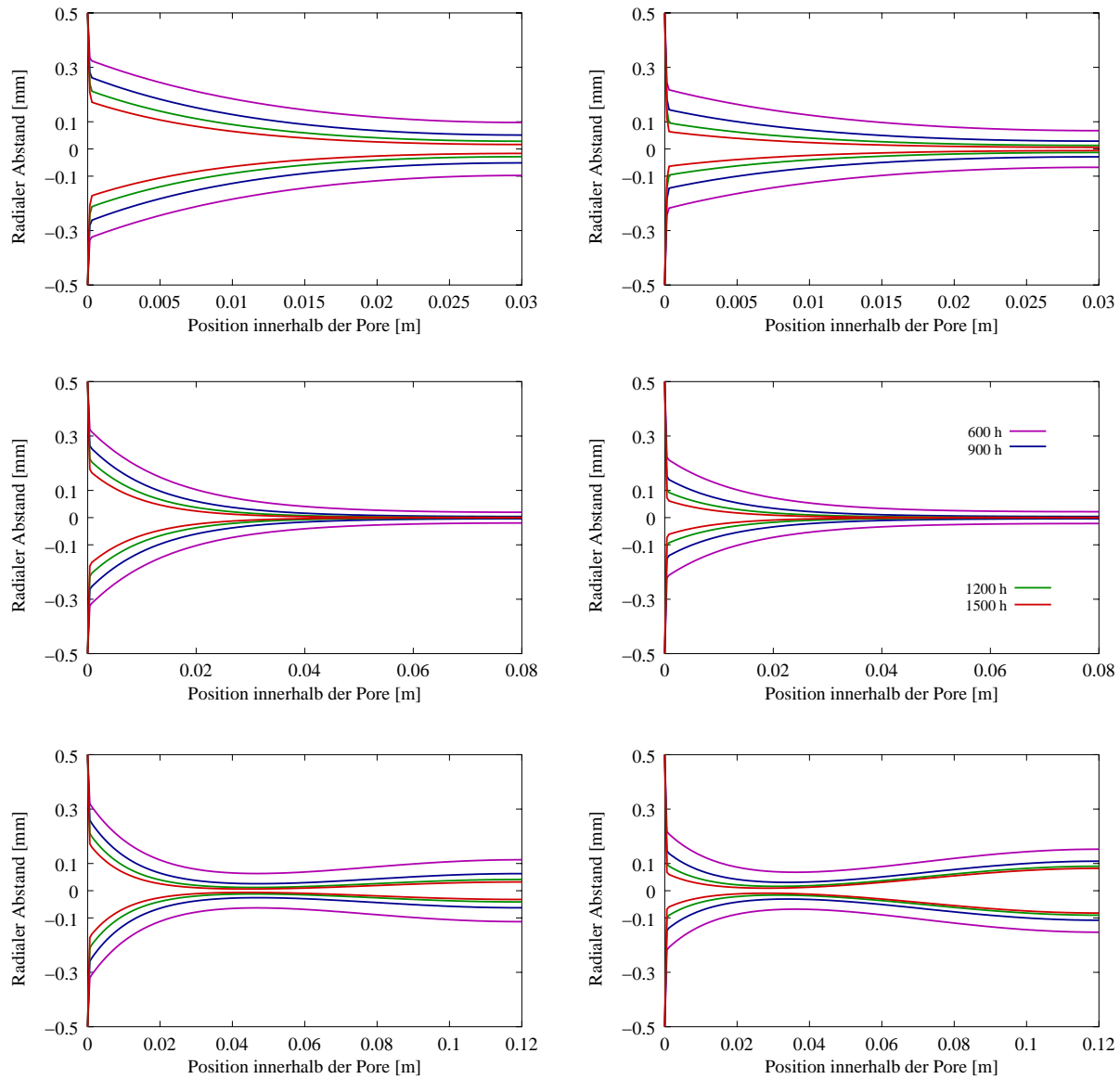


Abbildung 6.8: Abscheidungsprofile bei  $T = 1423$  K und  $p = 10$  kPa für  $d_p^0 = 1$  mm für verschiedene Porenlängen und Randbedingungen am Poreneingang: Methananteil ca. 90% (links), Methananteil ca. 80% (rechts) (Legende gilt für alle Diagramme)



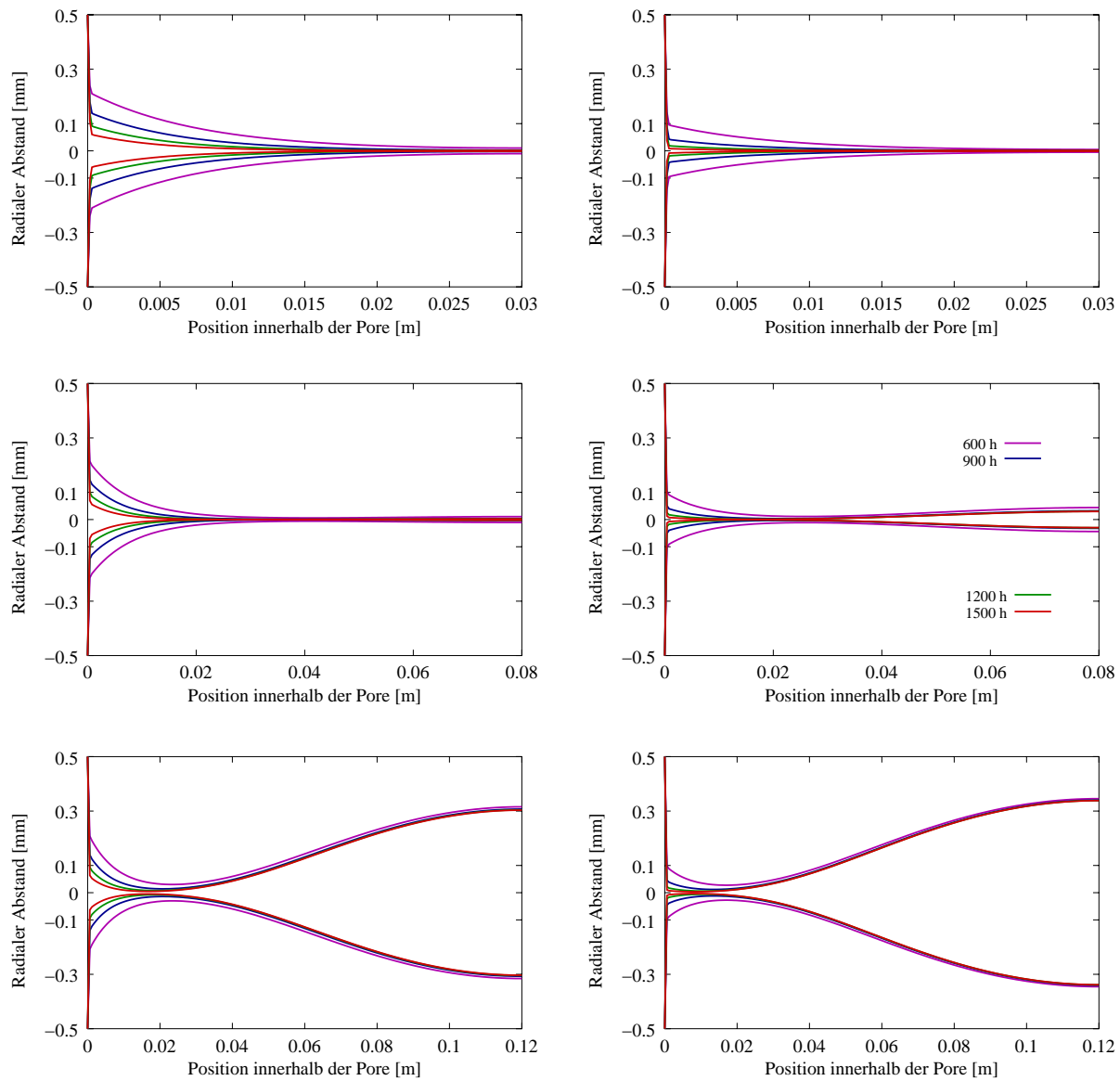


Abbildung 6.9: Abscheidungsprofile bei  $T = 1423$  K und  $p = 20$  kPa für  $d_p^0 = 1$  mm für verschiedene Porenlängen und Randbedingungen am Poreneingang: Methananteil ca. 90% (links), Methananteil ca. 80% (rechts) (Legende gilt für alle Diagramme)

### 6.2.2 Porosität in Abhängigkeit der Infiltrationsdauer

Aufgrund der Bestimmung der lokalen Form der Abscheidungsprofile kann die Porosität  $\varepsilon$  der Poren als relativer Anteil noch nicht infiltrierten Volumens (der Hohlräume) zu jedem Zeitpunkt aufgrund der lokalen Schichthöhen berechnet werden:

$$\varepsilon^{(m)} = 1 - \frac{1}{N} \sum_{n=0}^N \left( 1 - \frac{h^{(m,n)}}{d_p^0} \right)^2 \quad (6.3)$$

Hier wurde die Vereinbarung über die Notation aus (5.7) verwendet. In Abbildung 6.10 ist der Verlauf von  $1 - \varepsilon$  einer Einzelpore gegebener Geometrie unter verschiedenen Prozessbedingungen in Abhängigkeit der Infiltrationsdauer dargestellt, der folglich den Anteil des bereits infiltrierten Volumens am Ausgangsvolumen darstellt. Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen bei den verschiedenen betrachteten Werten des ursprünglichen Porendurchmessers sind sehr gering, so dass nur die Resultate mit  $d_p^0 = 10^{-3}$  m dargestellt wurden. Als Randbedingung am Poreneingang wurde reines Methan vorgegeben. Deutlich zu sehen ist die Verlangsamung der Infiltration mit der bereits erfolgten Verdichtung der Struktur.

Weiterhin ist zu konstatieren, dass die Kurven für die Parameterkonstellationen  $T = 1373$  K;  $p = 20$  kPa und  $T = 1423$  K;  $p = 10$  kPa sehr ähnlich verlaufen, welches aufgrund der ähnlichen Abscheidungsprofile in diesen Konstellationen (siehe Abbildungen 6.1 bis 6.4) nun bereits zu erwarten war. Sie liefern für die kurzen und mittleren Poren Werte der Porosität, die zwischen denen in den Konstellationen  $T = 1373$  K;  $p = 10$  kPa (geringster Infiltrationsgrad) und  $T = 1423$  K;  $p = 20$  kPa (höchster Infiltrationsgrad) liegen. Wie bereits aus den Kurven der Abscheidungsprofile zu entnehmen war, sind die sich schließlich ergebenden Anteile des infiltrierten Volumens am Ende der betrachteten Infiltrationsdauer von  $t = 1500$  h in entsprechenden Parameterkonstellationen im Fall der kurzen Poren niedriger als im Fall der Poren mit  $l_0 = 0.08$  m.

Dass bei  $T = 1423$  K;  $p = 10$  kPa die Pore der Länge  $l_0 = 0.08$  m sukzessive „von hinten nach vorne“ zuwächst im Gegensatz zu den Situationen in anderen Parameterkonstellationen, ist aus der Evolution der Porosität nicht direkt ersichtlich. Das einzige Anzeichen dafür ist die sehr deutliche Verlangsamung des Anstiegs des Anteils infiltrierten Volumens in diesem Fall, der ab etwa  $t = 600$  h sehr viel geringer ausfällt als in den anderen drei Konstellationen, in welchen es zu keinem Zuwachsen dieser Pore kommt. Zu beachten ist die Parameterkonstellation  $T = 1423$  K;  $p = 20$  kPa vor allem im Fall der langen Poren mit  $l_0 = 0.12$  m. Hier erfolgt zwar kein Zuwachsen der Pore im mittleren Bereich, aber die Abscheidungsprofile weisen bereits nach kurzen Infiltrationszeiten signifikante Hohlräume im hinteren Porenbereich auf, innerhalb deren die Infiltration immer langsamer vor sich geht (siehe Abbildung 6.4). Dies wird durch die Evolution der Porosität im unteren Bild in Abbildung 6.10 belegt. Für sehr kurze Infiltrationszeiten ist der Anstieg des Anteils des infiltrierten Volumens für diese Parameterkonstellation im Fall der langen Poren am größten, um bereits ab ca.  $t = 300$  h deutlich geringer als in den anderen Konstellationen zu werden. Dies führt sogar dazu, dass der nach  $t = 1500$  h resultierende Anteil infiltrierten Volumens innerhalb der langen Poren für  $T = 1423$  K;  $p = 20$  kPa der kleinste aller Parameterkonstellationen ist. Zur Erreichung eines sehr großen Infiltrationsgrades ist demnach ein Zuwachsen im mittleren Bereich einer Einzelpore in frühen Stadien der Infiltration zu verhindern.

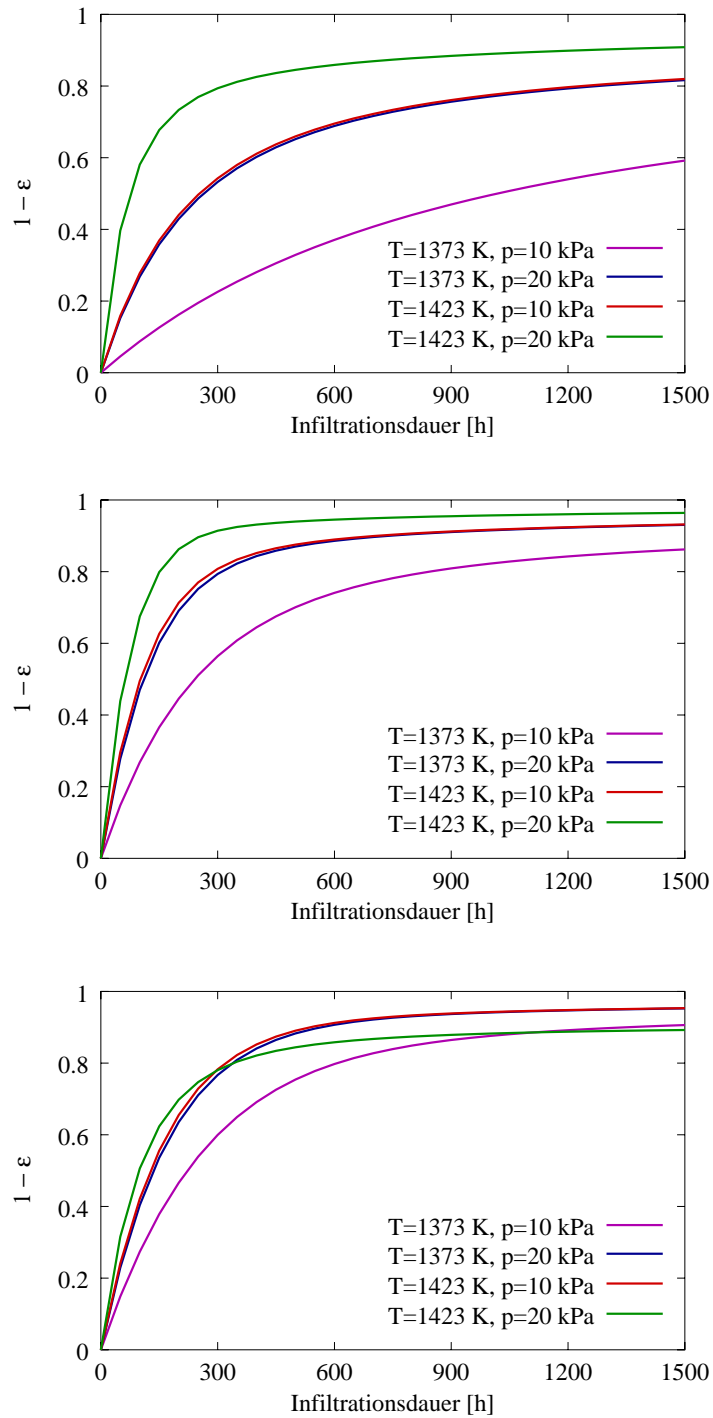


Abbildung 6.10: Zeitlicher Verlauf der Porosität unter verschiedenen Bedingungen innerhalb der Einzelporen mit  $d_p^0 = 1$  mm unterschiedlicher Länge (obere Zeile:  $l_0 = 0.03$  m, mittlere Zeile:  $l_0 = 0.08$  m, untere Zeile:  $l_0 = 0.12$  m)

### 6.2.3 Zusammensetzung der abgeschiedenen Kohlenstoffschicht

Die verwendeten Abscheidungsreaktionen (4.2) erlauben die Analyse der Zusammensetzung der gesamten, abgeschiedenen Schicht pyrolytischen Kohlenstoffs, da unterschieden werden kann, welche Gasphasenspezies ( $C_1$ ,  $C_2$  oder  $C_{\geq 6}$ ) den festen Kohlenstoff bildet. Eine quantifizierbare Korrelation zwischen den Bedingungen während der Infiltration und den in der abgeschiedenen Schicht detektierten unterschiedlichen Modifikationen des Kohlenstoffs sowie deren räumlicher Verteilung ist noch nicht gefunden worden, wobei erste qualitative Ansätze bestehen [68, 135, 140, 141, 193]. Zur Klärung dieser Fragestellung können diese Untersuchungen weitere Anhaltspunkte liefern.

Zusätzlich zur örtlichen Variation in der Zusammensetzung der Schicht abgeschiedenen Kohlenstoffs (über die Länge der Pore) wird verglichen, wie sich die Zusammensetzung der Schicht in einem frühen Stadium ( $t = 300$  h) von der gegen Ende ( $t = 1500$  h) der betrachteten Infiltrationsdauer verändert. Dabei wird nicht die Zusammensetzung der gesamten, bis zum entsprechenden Zeitpunkt abgeschiedenen Schicht bestimmt, sondern die Zusammensetzung der neu hinzugekommen Teilschicht, die im letzten Zeitintervall abgeschieden wurde. Im konkreten Fall sind dies die Zusammensetzungen der sich zwischen 299 h und 300 h bzw. zwischen 1499 h und 1500 h abgeschiedenen Schicht, da ein Zeitinkrement von  $\tau = 1$  h gewählt wurde (siehe Abschnitt 6.2). Die Zusammensetzung der gesamten abgeschiedenen Schicht ist in Verbindung mit Strukturuntersuchungen nicht sehr aussagekräftig, da letztere keine homogenen Struktur der gesamten Schicht zeigen. Deshalb ist die Analyse der Zusammensetzungen der sich neu ablagernden Schicht zu diesen Zeitpunkten geeignet, um durch Vergleich mit Strukturuntersuchungen neue Erkenntnisse zu liefern.

In den Abbildungen 6.11 bis 6.14 sind die relativen Zusammensetzungen der abgeschiedenen Schicht über die Position innerhalb der Pore für alle betrachteten Kombinationen aus Temperatur- und Druckwerten und unterschiedlichen Porengeometrien dargestellt. Zunächst soll eine Analyse der Resultate für die einzelnen Porengeometrien erfolgen und der Einfluss der variierenden Parameter Temperatur und Druck auf die Zusammensetzung der abgeschiedenen Kohlenstoffschicht erarbeitet werden.

Für die kurzen Poren mit  $l_0 = 0.03$  m zeigen die Resultate keine signifikanten Unterschiede zwischen den dünnen Poren mit  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4}$  m und den dickeren Poren mit  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3}$  m. Die Analyse der Schicht bei  $t = 300$  h zeigt, dass (bis auf die Konstellation  $T = 1373$  K;  $p = 20$  kPa in Abbildung 6.12) der größte Anteil des festen Kohlenstoffs an allen Positionen aus der  $C_2$ -Speziesklasse stammt. Der geringste Anteil festen Kohlenstoffs wird aus der  $C_1$ -Speziesklasse gebildet mit der Ausnahme des vordersten Porenbereichs bei  $T = 1423$  K;  $p = 20$  kPa (siehe Abbildung 6.14), in dem die  $C_{\geq 6}$ -Speziesklasse den geringsten relativen Anteil liefert. Im erwähnten Fall von  $T = 1373$  K;  $p = 20$  kPa ist ein Umschwung der Spezies, die den größten Anteil festen Kohlenstoffs bildet, von der  $C_2$ -Speziesklasse zur  $C_{\geq 6}$ -Speziesklasse etwa in der Mitte der Pore zu konstatieren. Die Anteile der  $C_1$ -Speziesklasse nehmen mit zunehmender Tiefe innerhalb der Pore monoton ab, während der Anteil der  $C_{\geq 6}$ -Speziesklasse steigt und der Anteil der  $C_2$ -Speziesklasse nach einem unterschiedlich starken und ausgedehnten Anstieg im vorderen Porenbereich leicht fällt.

Am Ende der betrachteten Infiltrationsdauer von  $t = 1500$  h ist allerdings in allen Fällen die  $C_2$ -Speziesklasse die dominierende Kohlenstoff bildende Spezies. Deren Anteil sinkt zwar nach einem Anstieg im vorderen Bereich stetig, bleibt aber deutlich über dem der  $C_{\geq 6}$ -Speziesklasse. Der Verlauf der einzelnen relativen Anteile ist vom qualitativen Standpunkt aus dem bei  $t = 300$  h sehr ähnlich.

Der Anteil der  $C_1$ -Speziesklasse sowie (bis auf den vordersten Porenbereich bei  $T = 1423$  K;  $p = 20$  kPa, siehe Abbildung 6.14) der  $C_2$ -Speziesklasse sind nach  $t = 1500$  h größer als in einem frühen Stadium der Infiltration. Dafür sinkt folgerichtig der Anteil der Spezies mit den größten Kohlenwasserstoffen deutlich (maximal um einen Faktor von mehr als zwei bei  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3}$  m und  $T = 1423$  K;  $p = 20$  kPa). Die größten Differenzen zwischen den Zusammensetzungen bei  $t = 300$  h und  $t = 1500$  h treten im Fall  $T = 1423$  K;  $p = 20$  kPa auf.

Im Fall der Poren mit  $l_0 = 0.08$  m (jeweils die mittleren Diagramme in den Abbildungen 6.11 bis 6.14) wird für  $T = 1373$  K;  $p = 10$  kPa und  $t = 300$  h bei beiden Werten des initialen Porendurchmessers der Kohlenstoff über den ganzen Verlauf der Pore hauptsächlich aus der Speziesklasse  $C_{\geq 6}$  gebildet. In allen anderen Parameterkonstellationen ist festzuhalten, dass nur in einem begrenzten vorderen Bereich die Speziesklasse  $C_2$  den dominierenden Beitrag zur abgeschiedenen Kohlenstoffschicht leistet, aber im weiteren Porenverlauf von der größten Speziesklasse  $C_{\geq 6}$  übertroffen wird. Dieser vordere Bereich ist für

$T = 1423 \text{ K}$ ;  $p = 20 \text{ kPa}$  mit  $0.02 \text{ m}$  am größten. Sowohl bei  $t = 300 \text{ h}$  als auch bei  $t = 1500 \text{ h}$  und bis auf einen ganz schmalen Bereich am Poreneingang fällt der Anteil des Kohlenstoffs aus der  $C_2$ -Speziesklasse mit zunehmender Porentiefe, während der Anteil der  $C_{\geq 6}$ -Speziesklasse stetig steigt. Folgerichtig kommt es bei  $t = 1500 \text{ h}$  je nach Parameterkonstellation früher oder später zu einer Dominanz des aus der  $C_{\geq 6}$ -Speziesklasse gebildeten festen Kohlenstoffs innerhalb der abgeschiedenen Schicht Kohlenstoff. Insgesamt sind innerhalb der Poren mit  $l_0 = 0.08 \text{ m}$  bei  $t = 300 \text{ h}$  zwischen den Schichtzusammensetzungen innerhalb der dünnen und der dickeren Poren keine wesentliche Unterschiede festzustellen. Am Ende der betrachteten Infiltrationszeit bei  $t = 1500 \text{ h}$  ist im Fall der Poren mit  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$  die Differenz der relativen Anteile der  $C_{\geq 6}$ - und der  $C_2$ -Speziesklasse sehr viel größer als im Fall der Poren mit  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ , vor allem bei  $T = 1373 \text{ K}$ ;  $p = 20 \text{ kPa}$  und  $T = 1423 \text{ K}$ ;  $p = 10 \text{ kPa}$ .

Die Poren mit  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$  sind bei  $T = 1423 \text{ K}$ ;  $p = 10 \text{ kPa}$  ab  $0.0752 \text{ m}$  (siehe Abbildung 6.13) und bei  $T = 1423 \text{ K}$ ;  $p = 20 \text{ kPa}$  (siehe Abbildung 6.14) ab  $0.0352 \text{ m}$  vollständig infiltriert. Dieses sukzessive Voranschreiten des Punktes der maximal erreichbaren Porentiefe bedeutet eine sich sukzessive ändernde Zusammensetzung der Schicht des abgeschiedenen Kohlenstoffs. Genau an der Stelle, an der die Pore gerade noch nicht zugewachsen ist, ändert sich aufgrund der Gasphasenreaktionen und der Transportprozesse die Abscheidung festen Kohlenstoffs im Vergleich zu der bereits abgeschiedenen Schicht direkt hinter der Stelle des Zuwachsens der Pore. Daraus resultiert ein nicht notwendigerweise stetiger Verlauf der Zusammensetzung der Kohlenstoffschicht genau an den Stellen des Zuwachsens zu den entsprechenden Zeitpunkten. Dies ist in Abbildung 6.13 für  $l_0 = 0.08 \text{ m}$  und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$  an der Stelle  $0.0752 \text{ m}$  in Form eines leichten Knicks in allen Kurven für  $t = 1500 \text{ h}$  zu bemerken. Die bereits abgeschiedene Schicht besitzt einen größeren Anteil Kohlenstoff aus der  $C_{\geq 6}$ -Speziesklasse als die sich direkt vor der Stelle des Zusammenwachsens befindliche Schicht. In diesem Fall liefert die Analyse der Evolution der Abscheidungsprofile, dass dieses Zusammenwachsen erst nach  $1450 \text{ h}$  erfolgte.

Bei  $T = 1423 \text{ K}$ ;  $p = 20 \text{ kPa}$  findet beginnend ab etwa  $t = 800 \text{ h}$  ein kontinuierliches Zuwachsen der Pore „von hinten nach vorne“ statt. Folglich zeigt Abbildung 6.14 für  $l_0 = 0.08 \text{ m}$  und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$  hinter der Stelle der zu  $t = 1500 \text{ h}$  erreichbaren Porentiefe von  $0.0352 \text{ m}$  eine Anzahl solcher Knicke in allen relativen Anteilen.

Im Fall der langen Poren mit  $l_0 = 0.12 \text{ m}$  sind die unterschiedlichen Gewichtungen der einzelnen Anteile innerhalb der abgeschiedenen Kohlenstoffschicht sehr ähnlich wie im Fall der Poren mit  $l_0 = 0.08 \text{ m}$ : ab einer gewissen von den Parameterkonstellationen abhängige Porentiefe wird ein Großteil der Schicht aus der größten Speziesklasse gebildet. Es ist zwischen den Zusammensetzungen in den dünnen Poren und den dickeren Poren in allen Konstellationen kein wesentlicher Unterschied festzustellen. Interessant anzumerken ist, dass im hinteren Bereich der Poren sich die Zusammensetzung der Kohlenstoffschicht nach  $t = 300 \text{ h}$  nur noch sehr unmerklich ändert in allen Parameterkonstellationen bis auf  $T = 1373 \text{ K}$ ;  $p = 10 \text{ kPa}$  (siehe Abbildung 6.11). Im Fall von  $T = 1423 \text{ K}$ ;  $p = 20 \text{ kPa}$  (siehe Abbildung 6.4) ist dies mit Blick auf die Abscheidungsprofile verständlich, denn im Bereich hinter der engsten Stelle im mittleren Porenbereich findet nach  $t = 300 \text{ h}$  keine signifikante Abscheidung mehr statt. Diese einfache Erklärung ist in den beiden anderen Parameterkonstellationen nicht direkt anwendbar.

Wird die relative Zusammensetzung der abgeschiedenen Kohlenstoffschicht für konstante Bedingungen analysiert und jeweils innerhalb der Abbildungen 6.11 bis 6.14 verglichen, so ist der Trend zu erkennen, dass mit zunehmender Porenlänge der Anteil des Kohlenstoffs aus der  $C_{\geq 6}$ -Speziesklasse immer mehr zunimmt. Ebenso sind folgerichtig bei langen Poren die Unterschiede in der Zusammensetzung der Schicht im vorderen und im hinteren Porenbereich größer. Bei den kurzen Poren ist die  $C_2$ -Speziesklasse die dominierende Kohlenstoff bildende Spezies, während bei den längeren Poren schon ab recht geringer Porentiefe der Kohlenstoff zu größten Teilen aus der  $C_{\geq 6}$ -Speziesklasse gebildet wird. Die Anteile der  $C_1$ -Speziesklasse sind weitestgehend unabhängig von der Porenlänge und dem Porendurchmesser.

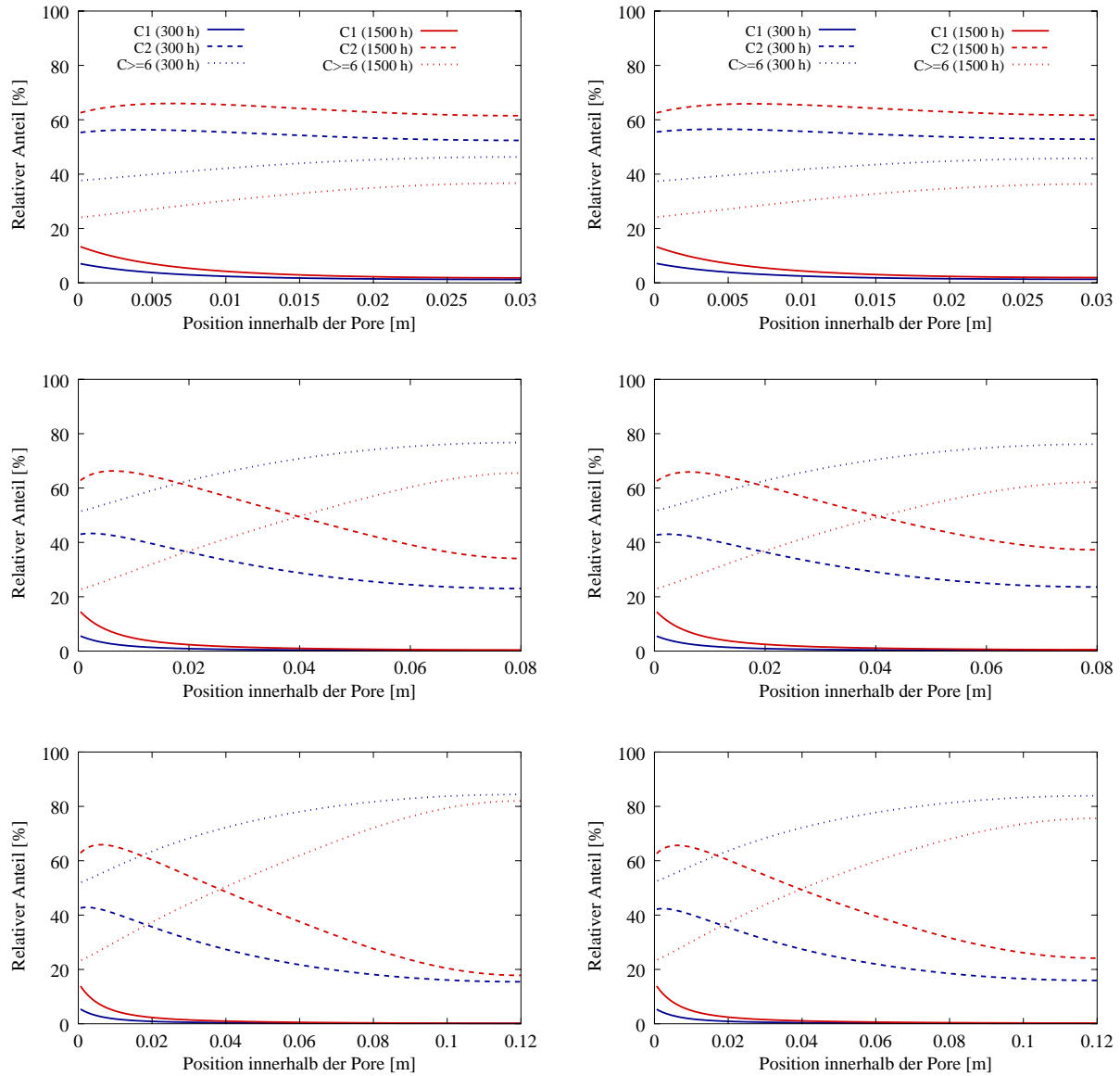


Abbildung 6.11: Relative Zusammensetzung der abgeschiedenen Kohlenstoffsicht für  $l_0 = 0.03$  m (oben),  $l_0 = 0.08$  m (Mitte),  $l_0 = 0.12$  m (unten) und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4}$  m (links) und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3}$  m (rechts) jeweils für  $T = 1373$  K und  $p = 10$  kPa bei  $t = 300$  h und  $t = 1500$  h (Legende gilt für alle Diagramme)

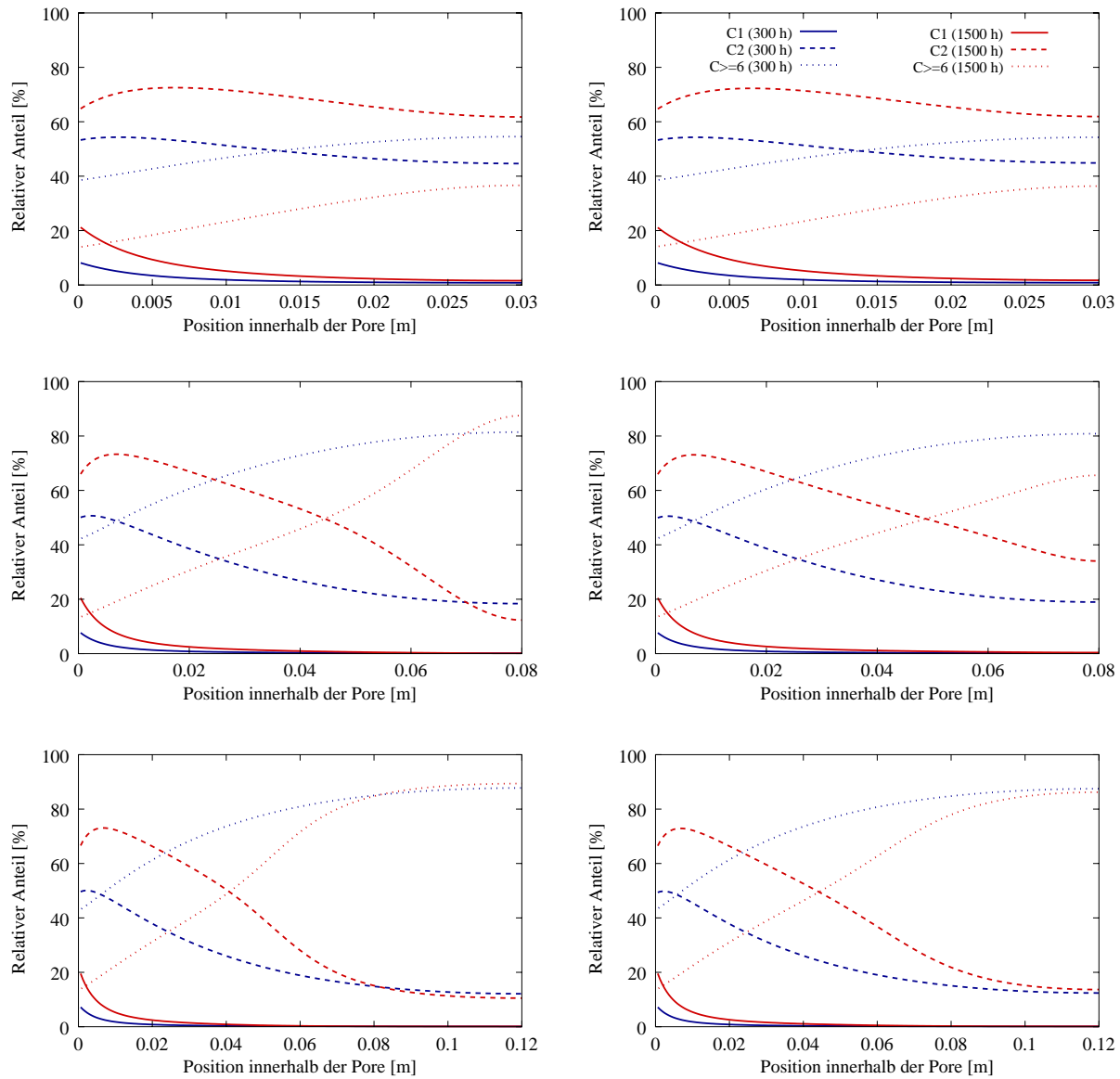


Abbildung 6.12: Relative Zusammensetzung der abgeschiedenen Kohlenstoffsicht für  $l_0 = 0.03$  m (oben),  $l_0 = 0.08$  m (Mitte),  $l_0 = 0.12$  m (unten) und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4}$  m (links) und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3}$  m (rechts) jeweils für  $T = 1373$  K und  $p = 20$  kPa bei  $t = 300$  h und  $t = 1500$  h (Legende gilt für alle Diagramme)

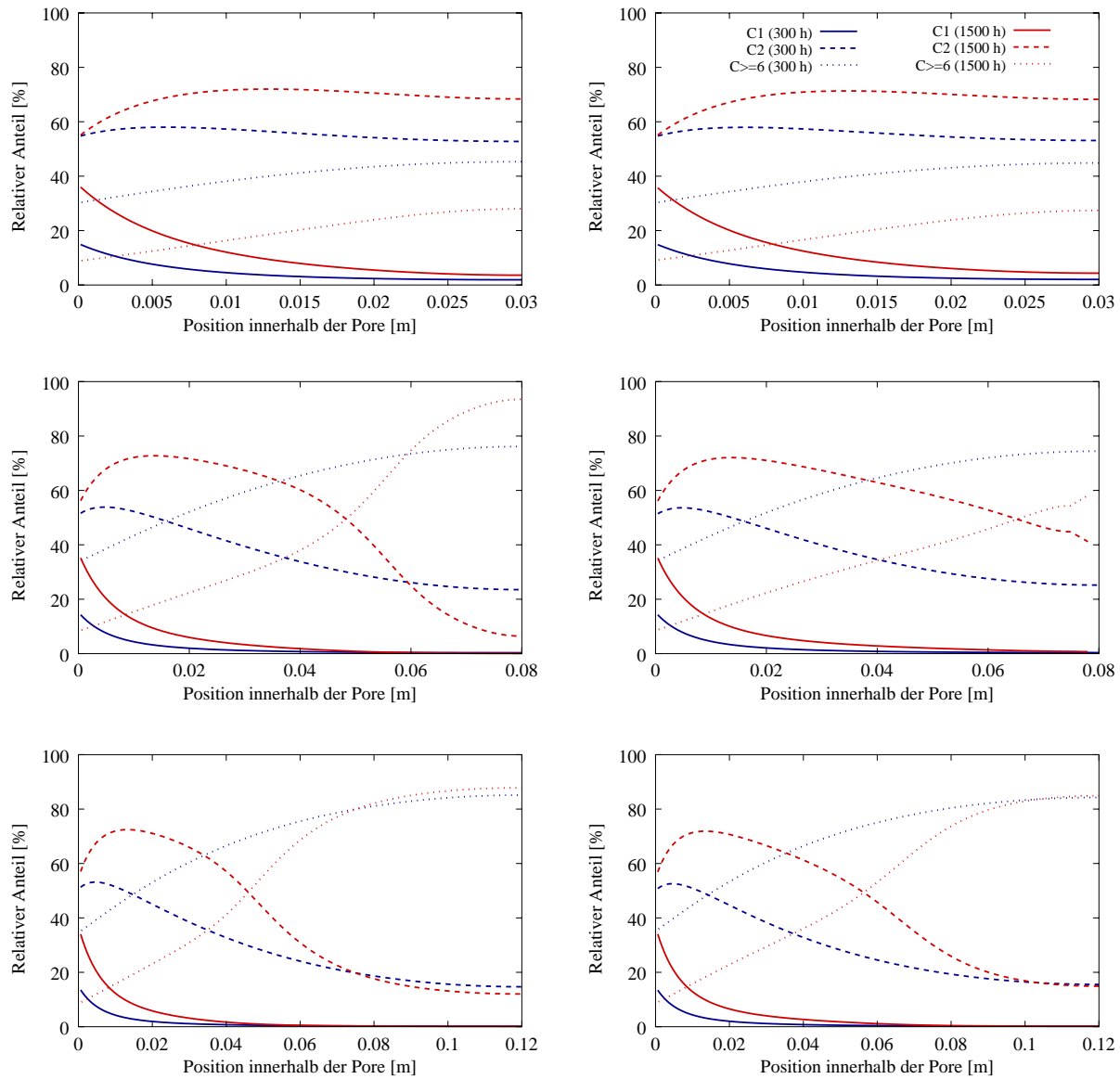


Abbildung 6.13: Relative Zusammensetzung der abgeschiedenen Kohlenstoffsicht für  $l_0 = 0.03$  m (oben),  $l_0 = 0.08$  m (Mitte),  $l_0 = 0.12$  m (unten) und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4}$  m (links) und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3}$  m (rechts) jeweils für  $T = 1423$  K und  $p = 10$  kPa bei  $t = 300$  h und  $t = 1500$  h (Legende gilt für alle Diagramme)



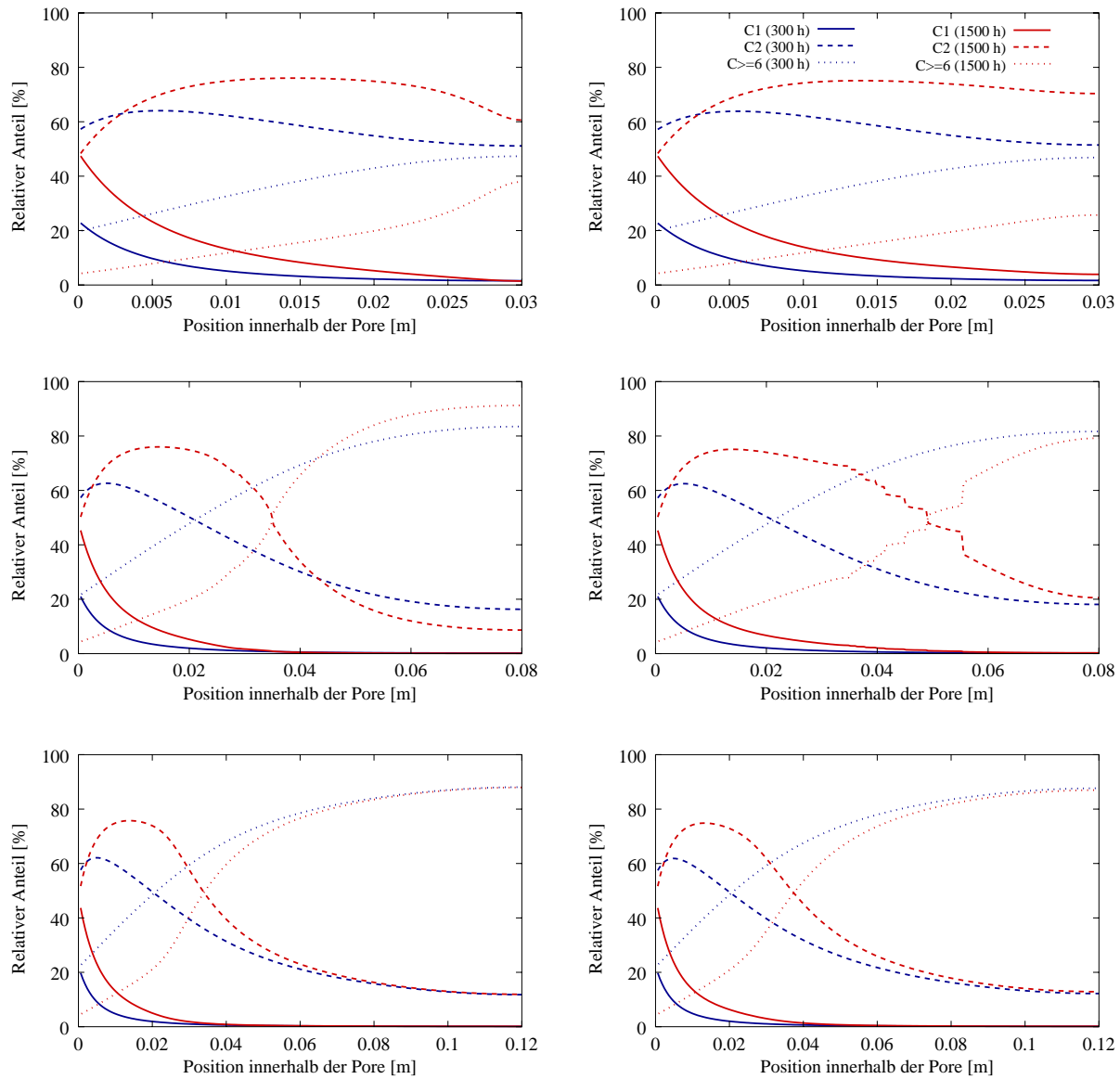


Abbildung 6.14: Relative Zusammensetzung der abgeschiedenen Kohlenstoffsicht für  $l_0 = 0.03$  m (oben),  $l_0 = 0.08$  m (Mitte),  $l_0 = 0.12$  m (unten) und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4}$  m (links) und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3}$  m (rechts) jeweils für  $T = 1423$  K und  $p = 20$  kPa bei  $t = 300$  h und  $t = 1500$  h (Legende gilt für alle Diagramme)

### 6.2.4 Rechtfertigung der Annahme einer instationären Gasphase

In Abschnitt 2.5 wurde bereits die oft verwendete Annahme der Stationarität der Gasphase bei der Modellierung von CVI Prozessen diskutiert. Die numerischen Ergebnisse dieses Einzel-Poren-Modells erlauben nun, diesen Aspekt genau zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde aus den Konzentrationen der verwendeten Speziesklassen die relative Zusammensetzung der Gasphase ermittelt. Darüber hinaus wurden auch die Werte der effektiven Diffusionskoeffizienten in deren örtlichem Verlauf zu zwei verschiedenen Zeitpunkten (300 h und 1500 h) verglichen. Es ist sofort einsichtig, dass diese Vergleiche nur für den Fall fortgeschrittener Infiltration interessant sind, weshalb hier nur ausgewählte Kombinationen von Druck, Temperatur und Porengeometrie berücksichtigt werden. Die relativen Anteile der  $C_1$ -Gasphasenspezies an der gesamten Gasphase sind jeweils von so kleiner Größenordnung, dass diese nicht in die abgebildeten Diagramme mit übernommen wurden. Ebenso wurden die Diffusionskoeffizienten der Speziesklasse  $C_1$  nicht dargestellt, da die geringen Differenzen zu den Diffusionskoeffizienten von Methan graphisch nicht gut aufzulösen wären.

Für die Einzelporen der Länge  $l_0 = 0.03$  m ergeben sich unabhängig vom initialen Porendurchmesser nennenswerte Änderungen der Werte der Diffusionskoeffizienten und der Zusammensetzung der Gasphase nur für  $T = 1423$  K (siehe Abbildung 6.15 für  $p = 20$  kPa). In diesem Fall ist die Pore mit  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4}$  m nach

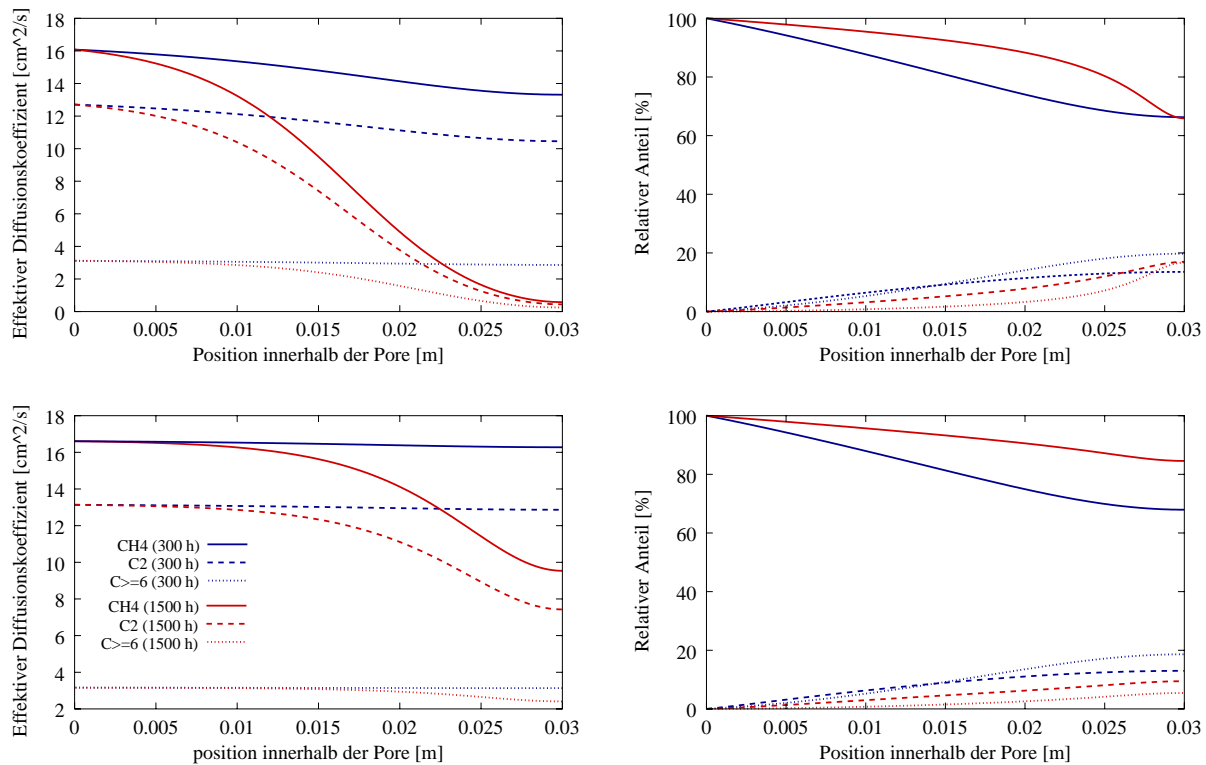


Abbildung 6.15: Diffusionskoeffizienten der Speziesklassen (links) und relative Zusammensetzung der Gasphase (rechts) für  $l_0 = 0.03$  m und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4}$  m (oben) und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3}$  m (unten) bei  $T = 1423$  K,  $p = 20$  kPa und  $t = 300$  h und  $t = 1500$  h (Legende gilt für alle vier Diagramme)

$t = 1500$  h am Ende beinahe zusammengewachsen, so dass folgerichtig die Diffusionskoeffizienten dort sehr kleine Werte annehmen. Auch im Fall der dickeren Poren sind signifikante Änderungen der Werte der Diffusionskoeffizienten in deren Verlauf innerhalb der Pore zu verzeichnen. Es ist zu bemerken, dass der Methan-Anteil in der Gasphase mit zunehmender Porentiefe monoton abnimmt, aber der relative Anteil

am Ende der betrachteten Infiltrationsdauer höher ist als zu Beginn. Dafür sinken sowohl die relativen Anteile der  $C_2$ - als auch der  $C_{\geq 6}$ -Speziesklasse innerhalb der Gasphase ab.

Für eine Porenlänge von  $l_0 = 0.08$  m ergeben sich noch größere Differenzen zwischen den Werten der Diffusionskoeffizienten zu Beginn und am Ende der betrachteten Infiltrationsdauer, da in den hier betrachteten Parameterkonstellationen von Temperatur und Druck die Pore in größeren Bereichen infiltriert wird. Ein Umschwung in der Zusammensetzung der Gasphase ist für  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4}$  m zu verzeichnen, wenn

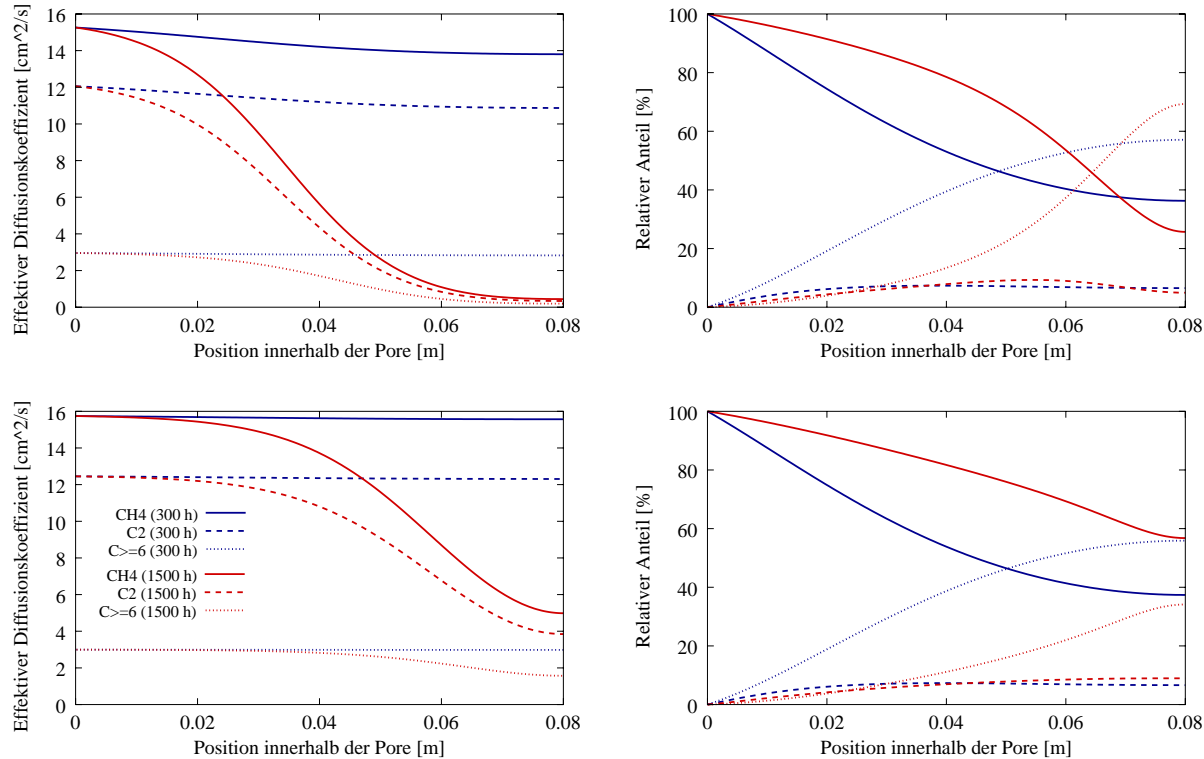


Abbildung 6.16: Diffusionskoeffizienten der Speziesklassen (links) und relative Zusammensetzung der Gasphase (rechts) für  $l_0 = 0.08$  m und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4}$  m (oben) und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3}$  m (unten) bei  $T = 1373$  K,  $p = 20$  kPa und  $t = 300$  h und  $t = 1500$  h (Legende gilt für alle vier Diagramme)

die Pore hinreichend lang ist. Erwartungsgemäß überwiegt die größte Gasphasenspezies  $C_{\geq 6}$  in hinteren Porenbereichen über das Methan bereits in frühen Stadien der Infiltration. Der Punkt dieses Wechsels der dominierenden Gasphasenspezies ist gegen Ende der Infiltrationszeit weiter zum Porengrund hin verschoben, konsistent mit den Resultaten, dass im späteren Verlauf relativ mehr Methan in der Gasphase vorliegt als am Anfang. Im Fall  $T = 1423$  K;  $p = 10$  kPa (siehe Abbildung 6.17 oben) liegt dieser Punkt für  $t = 300$  h bei etwa 0.04 m, also der Mitte der Pore, und für  $t = 1500$  h bei etwa 0.54 m entsprechend 67.5% der erreichbaren Porentiefe.

Ein solcher Umschwung kann für die großen Porendurchmesser von  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3}$  m (siehe Abbildungen 6.16 und 6.17, jeweils unteres Bild) jeweils nur für  $t = 300$  h, aber nicht für  $t = 1500$  h beobachtet werden.

Bei Parameterkonstellationen mit  $T = 1423$  K (siehe Abbildungen 6.17 und 6.18) ist die Pore nach  $t = 1500$  h in bestimmten Bereichen vollständig infiltriert. Dort sind weder die Werte der Diffusionskoeffizienten noch der relativen Anteile der Gasphasenspezies verfügbar. Dass die Werte der Diffusionskoeffizienten nicht ganz verschwinden an der Stelle des Zuwachsens liegt an der Implementierung des

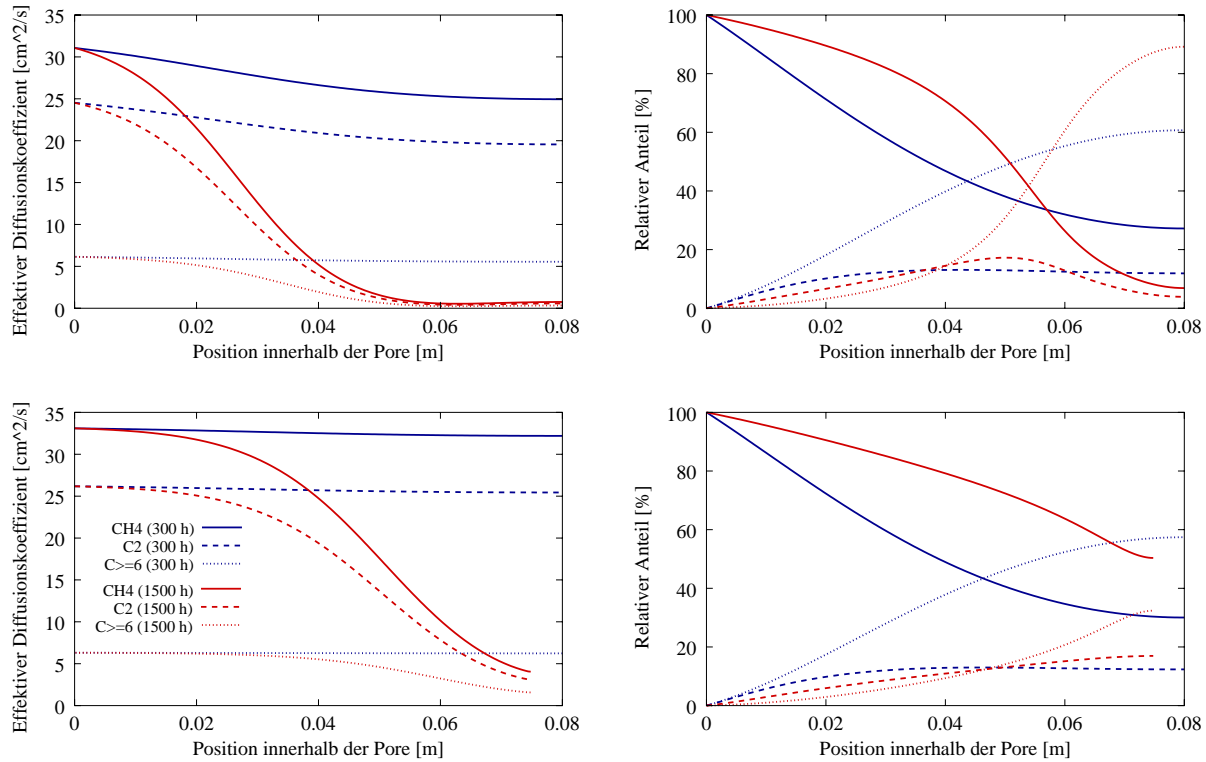


Abbildung 6.17: Diffusionskoeffizienten der Speziesklassen (links) und relative Zusammensetzung der Gasphase (rechts) für  $l_0 = 0.08 \text{ m}$  und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$  (oben) und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$  (unten) bei  $T = 1423 \text{ K}$ ,  $p = 10 \text{ kPa}$  und  $t = 300 \text{ h}$  und  $t = 1500 \text{ h}$  (Legende gilt für alle vier Diagramme)

Algorithmus, die ein Toleranzintervall geeigneter Größe vorsieht, ab dem die Pore als vollständig zugewachsen betrachtet wird.

Im Fall  $T = 1423 \text{ K}$ ;  $p = 10 \text{ kPa}$  und für  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$  (siehe Abbildung 6.17 oben) nimmt die Gasphasenspezies  $\text{C}_{\geq 6}$  mit einem relativen Anteil von fast 90 % am Porenende den größten Wert in allen Konstellationen an. Hier sind die Unterschiede zu den Anteilen nach  $t = 300 \text{ h}$  ebenfalls bemerkenswert. Im Fall der Parameterkonstellationen  $T = 1373 \text{ K}$ ;  $p = 20 \text{ kPa}$  (siehe Abbildung 6.16) und  $T = 1423 \text{ K}$ ;  $p = 10 \text{ kPa}$  (siehe Abbildung 6.18) erfolgt für  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$  ein Zuwachsen der Pore beginnend vom Porengrund, so dass für  $t = 1500 \text{ h}$  die Diffusionskoeffizienten nur noch im noch nicht vollständig infiltrierte Teil der Pore ermittelt werden können. Für  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$  wächst die Pore bei  $T = 1423 \text{ K}$ ;  $p = 20 \text{ kPa}$  im mittleren Bereich zu, und der hintere Bereich der Pore bleibt nur teilweise infiltrierte, weshalb in Abbildung 6.18 (oben) die Werte im mittleren Bereich nicht zur Verfügung stehen, wohl aber sowohl im vorderen als auch im hinteren Porenbereich.

Im Fall der langen Poren mit  $l_0 = 0.12 \text{ m}$  (siehe Abbildungen 6.19 und 6.20) ist die Stelle, ab welcher die  $\text{C}_{\geq 6}$ -Speziesklasse die Zusammensetzung der Gasphase dominiert, noch weiter zum Poreneingang verschoben als bei  $l_0 = 0.08 \text{ m}$ . Wie aus der Form der Abscheidungsprofile aus Abbildungen 6.3 und 6.4 (jeweils unten) zu entnehmen ist, ergeben sich für  $T = 1423 \text{ K}$  nur für  $p = 10 \text{ kPa}$  und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$  relevante Änderungen zwischen  $t = 300 \text{ h}$  und  $t = 1500 \text{ h}$  in den Schichthöhen. Dies spiegelt sich in den Abbildungen 6.19 und 6.20 wieder. Sowohl die Zusammensetzung der Gasphase als auch die Werte der Diffusionskoeffizienten ändern sich im Wesentlichen nur noch in dem Bereich der Pore, wo das Zuwachsen stattfindet. In den Bereichen davor und dahinter fallen die Änderungen zwischen den zwei Zeitpunkten

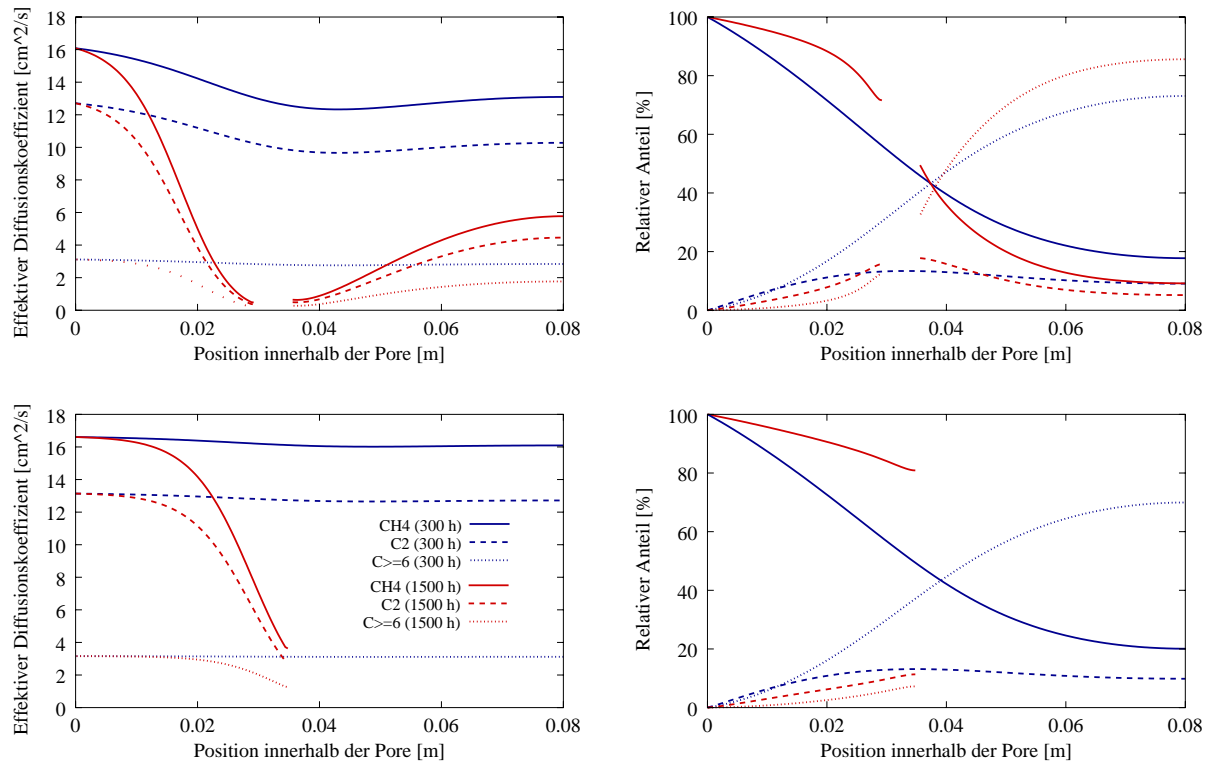


Abbildung 6.18: Diffusionskoeffizienten der Speziesklassen (links) und relative Zusammensetzung der Gasphase (rechts) für  $l_0 = 0.08 \text{ m}$  und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$  (oben) und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$  (unten) bei  $T = 1423 \text{ K}$ ,  $p = 20 \text{ kPa}$  und  $t = 300 \text{ h}$  und  $t = 1500 \text{ h}$  (Legende gilt für alle vier Diagramme)

vergleichsweise gering aus.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die in den Abbildungen 6.15 bis 6.20 über der Position innerhalb der Pore aufgetragenen Werte der Diffusionskoeffizienten und relativen Anteile der Konzentrationen der Gasphasenspezies einmal in einem frühen Stadium der Infiltration ( $t = 300 \text{ h}$ ) und einmal gegen Ende der betrachteten Infiltrationsdauer ( $t = 1500 \text{ h}$ ) zeigen, dass in vielen Parameterkonstellationen die Annahme einer stationären Gasphase keinesfalls gerechtfertigt ist. Neben den örtlichen Gradienten sind in vielen Konstellationen signifikante Abweichungen der Gasphasenzusammensetzung an den untersuchten Zeitpunkten zu konstatieren. Dass dies bevorzugt bei solchen Konstellationen auftritt, für die die Infiltration der Pore ein nicht unerhebliches Ausmaß annimmt, ist offensichtlich und erwartungsgemäß: bei nur sehr kurzen Infiltrationsdauern oder entsprechenden Bedingungen sind die Schichthöhen noch relativ klein und damit auch die Änderung der Geometrie. Jedoch ist definitionsgemäß gerade im Fall der CVI eine deutliche Infiltration innerhalb der verwendeten porösen Struktur das charakteristische Merkmal (das den grundlegenden Unterschied zum CVD-Prozess darstellt).

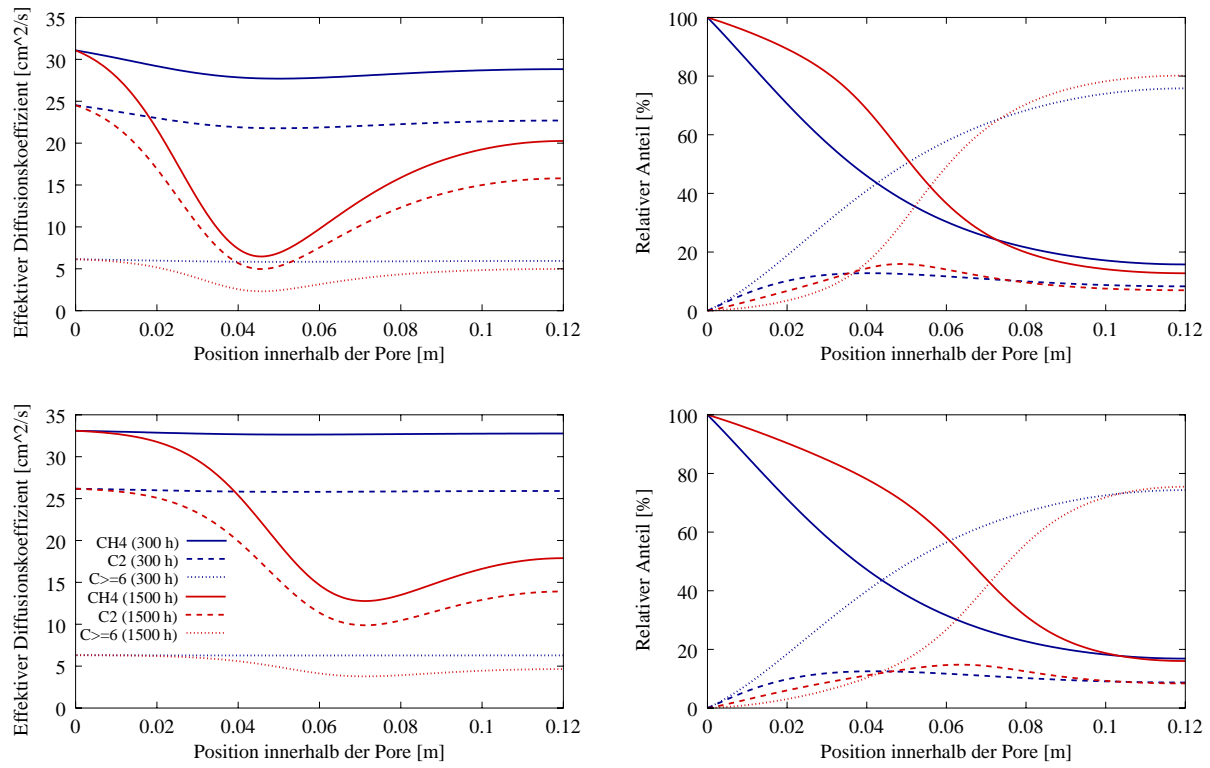


Abbildung 6.19: Diffusionskoeffizienten der Speziesklassen (links) und relative Zusammensetzung der Gasphase (rechts) für  $l_0 = 0.12$  m und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4}$  m (oben) und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3}$  m (unten) bei  $T = 1423$  K,  $p = 10$  kPa und  $t = 300$  h und  $t = 1500$  h (Legende gilt für alle vier Diagramme)

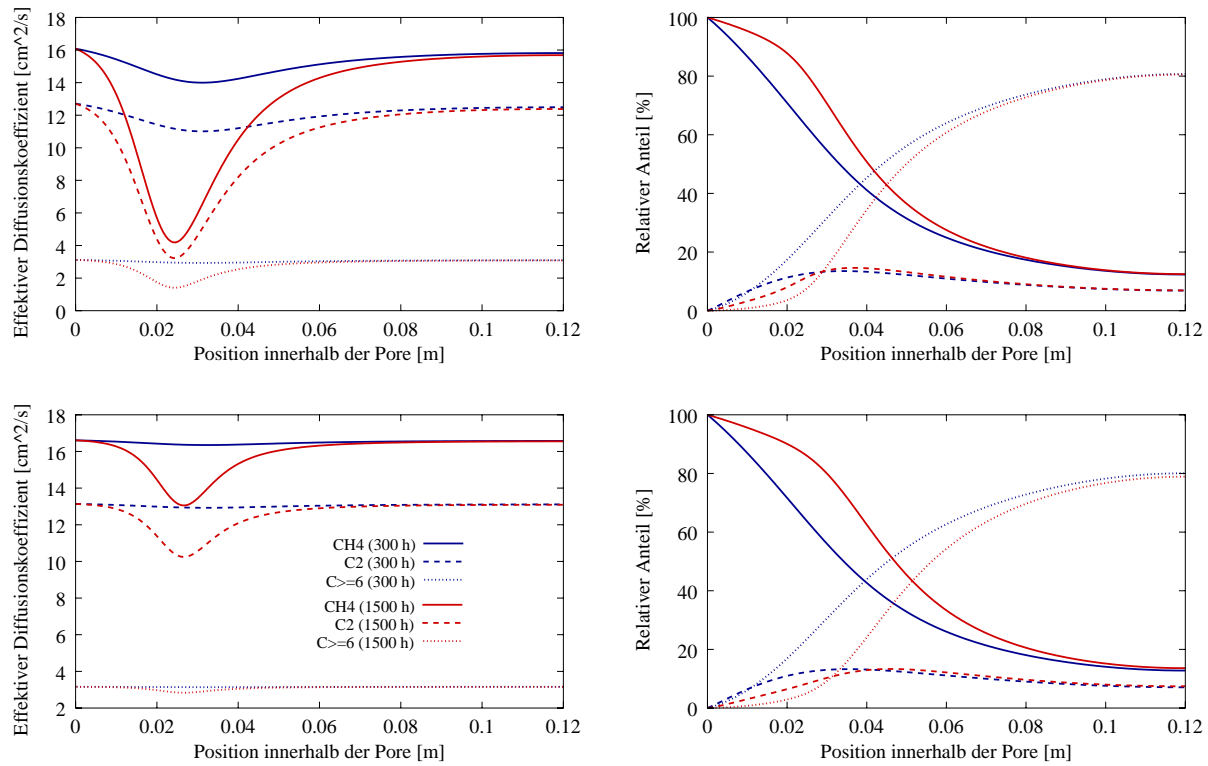


Abbildung 6.20: Diffusionskoeffizienten der Speziesklassen (links) und relative Zusammensetzung der Gasphase (rechts) für  $l_0 = 0.12$  m und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-4}$  m (oben) und  $d_p^0 = 1 \cdot 10^{-3}$  m (unten) bei  $T = 1423$  K,  $p = 20$  kPa und  $t = 300$  h und  $t = 1500$  h (Legende gilt für alle vier Diagramme)

### 6.3 Ergebnisse des CVI-Reaktor-Modells

Mittels des in Abschnitt 4.4 entwickelten Modells kann die Infiltration mehrerer zylinderförmiger Poren in einem Substrat innerhalb eines CVI-Reaktors beschrieben werden. Dadurch können Korrelationen zwischen der Strömungsgeschwindigkeit des Gases im Außenbereich der Poren und den Abscheidungsprofilen sowie zwischen den Positionen der Poren innerhalb des Substrats bzw. des Reaktors und den Abscheidungsprofilen aufgezeigt werden.

Die numerische Lösung des CVI-Reaktor-Modells aus 4.4 wurde in Abschnitt 5.3 beschrieben. Aus den Ergebnissen der Simulationen der Infiltration der Einzelporen sind bereits wichtige Zusammenhänge gefunden worden, weshalb hier auf eine Analyse der Zusammensetzung der Gasphase und der abgeschiedenen Kohlenstoffschicht und der Variation der Diffusionskoeffizienten verzichtet werden soll. Ebenso erfolgt hier weder eine Variation der Parameter Temperatur und Druck, noch der Gasphasenzusammensetzung am Reaktoreingang.

In diesem Abschnitt geht es vornehmlich darum, die Frage der vollständigen Infiltration einerseits unter Variation der Strömungsgeschwindigkeit im Außenbereich und andererseits bei verschiedenen Porenlängen zu untersuchen für den Fall ebener Substrate mit mehreren zylinderförmigen Poren. Aus der berechneten Form der Abscheidungsprofile kann unter Berücksichtigung der im Fall der Einzelporen bereits gefundenen Zusammenhänge leicht auf die Ergebnisse qualitativer Analysen z.B. für die Zusammensetzung der Gasphase innerhalb der verschiedenen Poren geschlossen werden.

Als Werte für Temperatur und Druck wurden  $T = 1373$  K und  $p = 10$  kPa bzw.  $p = 20$  kPa gewählt. Die äquidistante Anordnung von fünf Poren, die alle einen initialen Durchmesser von  $d_p^0 = 10^{-3}$  m aufweisen, innerhalb des Substrates kann aus Abb. 6.21 entnommen werden. Bezogen auf den Substratanfang (der hier mit dem Reaktoreingang übereinstimmt) weisen die Poren Abstände von 0.01 m, 0.03 m, 0.05 m, 0.07 m und 0.09 m. Am Reaktoreingang bzw. dem Substratanfang wurde reines Methan als Randbedingung angenommen. Die Länge aller Poren innerhalb des Substrats wurde entweder zu  $l_0 = 0.05$  m oder

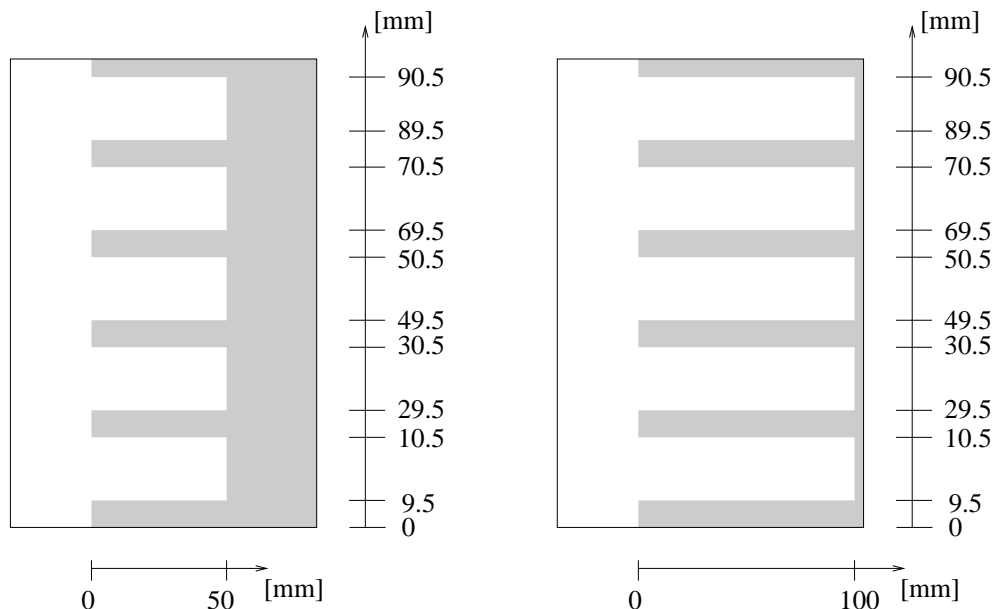


Abbildung 6.21: Darstellung des Substrates mit Poren mit  $l_0 = 0.05$  m (links) bzw.  $l_0 = 0.1$  m (rechts). Die Porengrößen und -abstände sind nicht maßstabsgetreu dargestellt

zu  $l_0 = 0.1$  m festgelegt bei einer Substratlänge von 0.1 m. Als Werte der Strömungsgeschwindigkeiten  $v$  außerhalb der Poren wurden  $0.05$   $\text{m s}^{-1}$  bzw.  $0.1$   $\text{m s}^{-1}$  verwendet, so dass insgesamt vier Parameterkonstellationen entstanden. Als Diskretisierungsparameter wurden  $\tau = 1$  h gewählt und 200 Ortsintervalle



innerhalb jeder Pore sowie 100 Ortsintervalle im Bereich außerhalb der Poren.

Die Form der Abscheidungsprofile innerhalb der fünf Poren für jeweils vier verschiedene Zeitpunkte (nach 300 h, 700 h, 1100 h und 1500 h) und die verschiedenen Porengeometrien und Parameterkonstellationen ist in den Abb. 6.22 bis 6.29 zu sehen. Die Darstellung in diesen Abbildungen ist genau wie in Abbildung 6.21 nicht maßstabsgetreu; die Bereiche zwischen den Poren sind stark verkürzt, um die Abscheidungsprofile innerhalb der Poren geeignet präsentieren zu können.

In Abbildung 6.22 bei  $T = 1373$  K und  $p = 10$  kPa ist eine deutliche Abhängigkeit der Abscheidungsprofile von der Position der jeweiligen Pore zu erkennen. In der untersten Pore liegt ein Abscheidungsprofil vor, das ganz ähnlich denjenigen aus Abbildung 6.1 aus Abschnitt 6.2.1 ist, wohingegen die Profile in den anderen Poren sich graduell verändern und eher der Form entsprechen, die aus Abbildung 6.6 bekannt sind, als die Variation der Abscheidungsprofile mit den Randbedingungen (einer Vorzersetzung des Methans) untersucht wurde. Im Außenbereich der Poren, in dem die Konzentrationen dem Konvektions-Reaktions-System (4.40) aus Abschnitt 4.4.3 genügen müssen, treten in der Tat örtliche Gradienten der Konzentrationen der Gasphasenspezies auf, woraus eine unterschiedliche und zeitlich veränderliche Zusammensetzung der Gasphase an den Eingängen der verschiedenen Poren resultiert. Demzufolge wird es unter Kenntnis der bereits in den vorherigen Untersuchungen gefundenen Zusammenhänge am kritischsten sein, die vollständige Infiltration der Pore zu erreichen, die mit 0.09 m den größten Abstand zum Reaktoreingang aufweist. Im Fall der kurzen Poren und der großen Strömungsgeschwindigkeit (siehe Abbildung 6.22) ist das (noch) gewährleistet, aber bereits bei der Wahl der kleineren Strömungsgeschwindigkeit zeigt die Analyse der numerischen Daten, dass das in Abbildung 6.23 in der obersten Pore gezeigte Abscheidungsprofil bei ca. 80 % der Porentiefe sein Maximum annimmt und durch eine Verlängerung der Infiltrationsdauer diese Pore nicht vollständig infiltriert werden wird. Dies ist dem Einfluss der unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten im Außenbereich der Poren zuzuschreiben, der zusätzlich zur Position der jeweiligen Pore die Zusammensetzung der Gasphase am Poreneingang determiniert. Die Abscheidungsprofile in den „mittleren“ Poren, also der zweiten bis vierten Pore, zeigen dann deutlich erkennbar graduelle „Zwischenstadien“.

Dieser grundlegende Zusammenhang zwischen der Entfernung der Pore vom Reaktoreingang und der Form des Abscheidungsprofils ist bei allen untersuchten Parameterkonstellationen zu beobachten.

Im Fall der langen Poren in den Abbildungen 6.24 und 6.25 ist ebenso eine vollständige Infiltration aller Poren bei der großen Strömungsgeschwindigkeit gesichert (siehe Abbildung 6.24), während im Fall von  $v = 0.05$   $\text{ms}^{-1}$  (siehe Abbildung 6.25) nur bei den beiden ersten Poren ansteigende Profile zu registrieren sind, die eine vollständige Infiltration garantieren. Je weiter eine Pore vom Reaktoreingang entfernt ist, desto größer ist der im hinteren Bereich dieser Pore frei bleibende, nicht infiltrierte Raum.

Bei der Parameterkonstellation  $T = 1373$  K;  $p = 20$  kPa (siehe Abbildungen 6.26 bis 6.29) sind entsprechend die qualitativ gleichen Variationen der Abscheidungsprofile innerhalb der fünf Poren zu beobachten wie bei  $T = 1373$  K;  $p = 10$  kPa. Für  $v = 0.1$   $\text{ms}^{-1}$  weisen alle kurzen Poren nach  $t = 1500$  h ansteigende Abscheidungsprofile auf (siehe Abbildung 6.26), während das für  $v = 0.05$   $\text{ms}^{-1}$  nur die ersten drei kurzen Poren gilt (siehe Abbildung 6.27). Insgesamt werden dennoch deutlich höhere Infiltrationsgrade erreicht als in der entsprechenden Situation mit  $p = 10$  kPa.

Die schlechteste Situation im Bezug auf eine vollständige Infiltration aller Poren tritt für die langen Poren bei  $v = 0.05$   $\text{ms}^{-1}$  auf (siehe Abbildung 6.29). Sogar die dem Reaktoreingang am nächsten liegende, erste Pore weist keine über die gesamte Porenlänge ansteigenden Schichtdicken auf, sondern ein Maximum bei ca. 72 % der ursprünglichen Porentiefe. Dies wird durch die graphische Darstellung alleine nicht deutlich, aber die Analyse der numerischen Ergebnisse liefert dieses Resultat. Demnach würde selbst eine fortgesetzte Prozessdauer nicht zur vollständigen Infiltration einer einzigen dieser Poren im Substrat in dieser Konstellation führen.

Dieses Resultat ist konform mit den Ergebnissen aus Abschnitt 6.2.1, die einen höheren Infiltrationsgrad der Poren bei  $T = 1373$  K;  $p = 20$  kPa als bei  $T = 1373$  K;  $p = 10$  kPa zeigen (siehe Abbildungen 6.2 und 6.7 im Vergleich mit 6.1 und 6.6). Bei langen Poren wurde bereits in Abschnitt 6.2.1 das Zuwachsen der Poren in mittleren Bereichen registriert.

Um Bedingungen zur vollständigen Infiltration aller Poren innerhalb eines Substrates zu identifizieren, ist es folglich wichtig, die am Poreneingang vorliegende Gaszusammensetzung zu kennen. Im Fall der hier betrachteten zylinderförmigen (einseitig geschlossenen) Poren ist ein signifikanter Anteil höherer Kohlen-

wasserstoffe am Poreneingang bereits nach kurzen Zeiten ein entscheidendes Indiz für ein Zuwachsen der Pore.

Zur Gewährleistung der vollständigen Infiltration einer porösen Struktur unter gegebenen Bedingungen muss genau der Einfluss der Strömung auf die Zusammensetzung der Gasphase studiert werden, speziell in Bereichen, die über die Diffusion mit dem zu infiltrierenden Inneren der porösen Struktur gekoppelt sind.

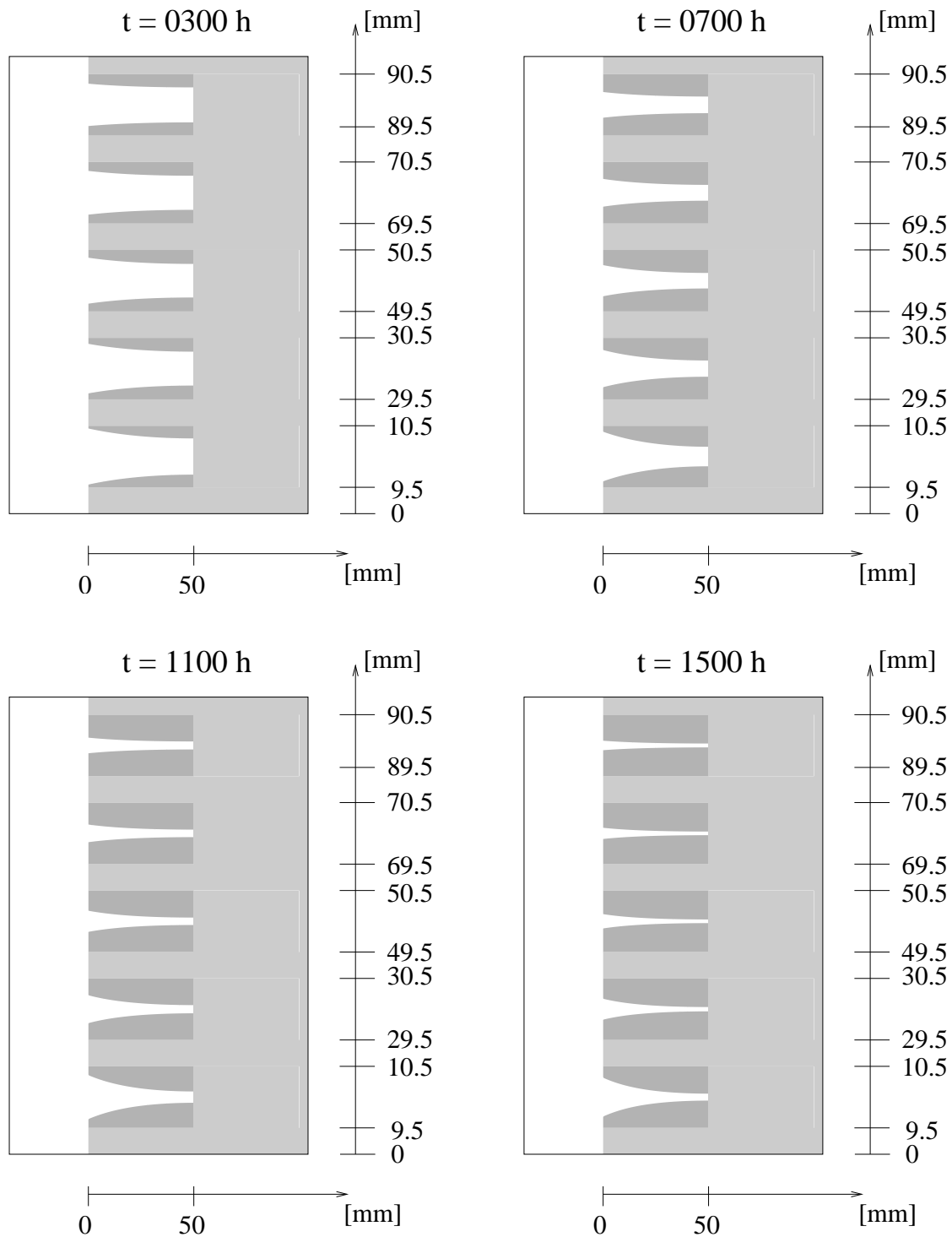


Abbildung 6.22: Abscheidungsprofile innerhalb Poren mit  $l_0 = 0.05 \text{ m}$  innerhalb eines Substrates bei einer Strömungsgeschwindigkeit von  $v = 0.1 \text{ m s}^{-1}$  zu verschiedenen Infiltrationszeiten bei  $T = 1373 \text{ K}$  und  $p = 10 \text{ kPa}$

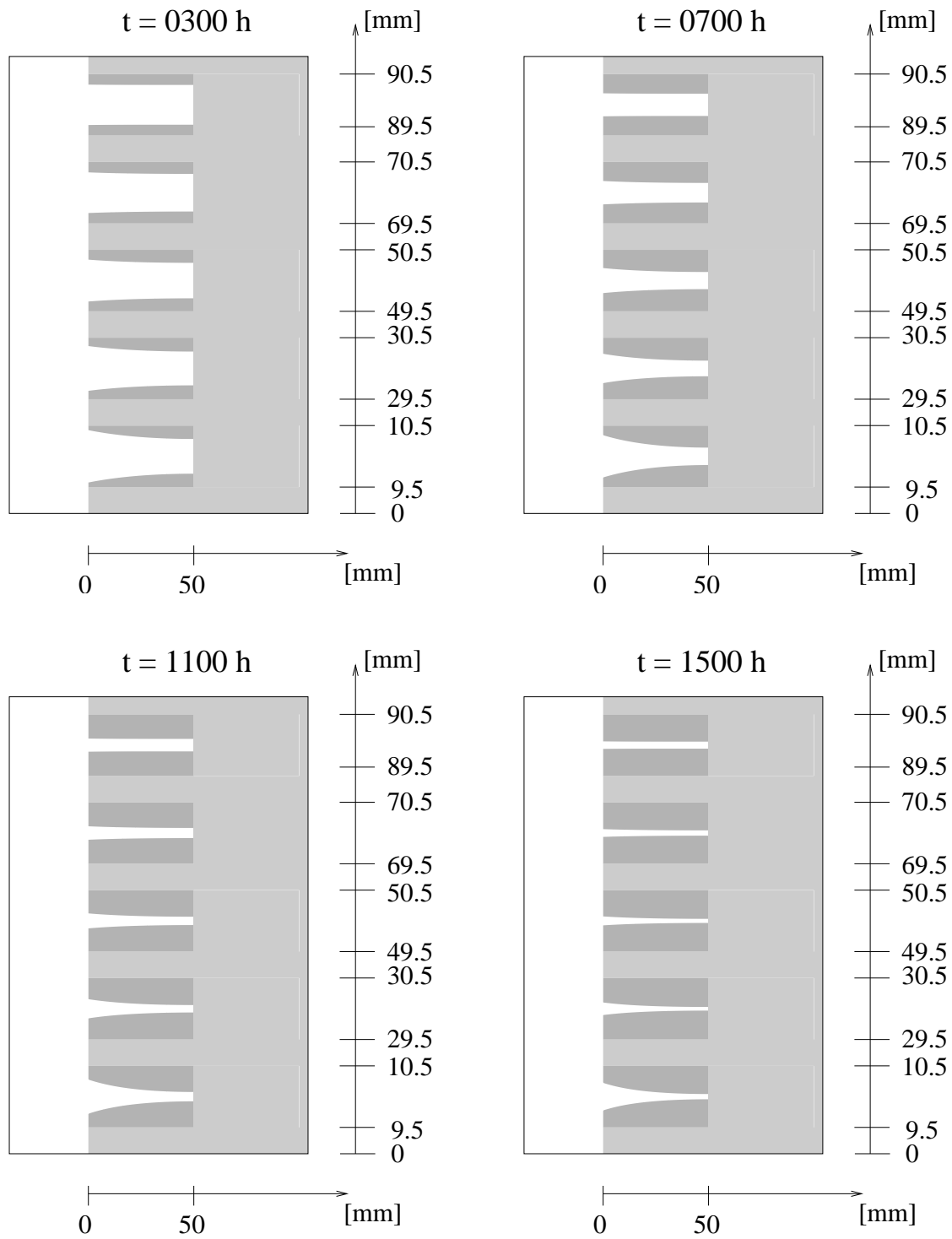


Abbildung 6.23: Abscheidungsprofile innerhalb Poren mit  $l_0 = 0.05 \text{ m}$  innerhalb eines Substrates bei einer Strömungsgeschwindigkeit von  $v = 0.05 \text{ m s}^{-1}$  zu verschiedenen Infiltrationszeiten bei  $T = 1373 \text{ K}$  und  $p = 10 \text{ kPa}$

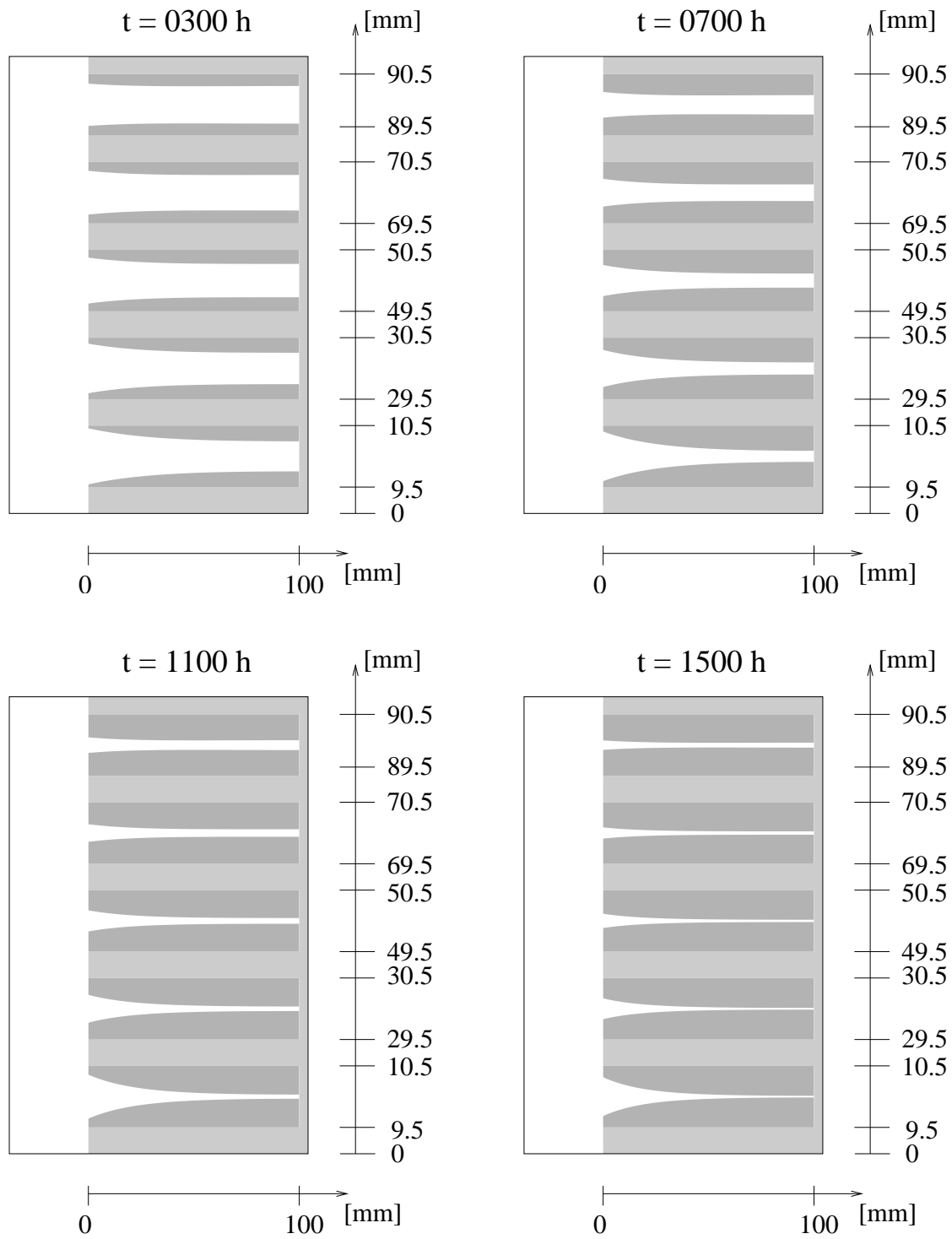


Abbildung 6.24: Abscheidungsprofile innerhalb Poren mit  $l_0 = 0.1 \text{ m}$  innerhalb eines Substrates bei einer Strömungsgeschwindigkeit von  $v = 0.1 \text{ m s}^{-1}$  zu verschiedenen Infiltrationszeiten bei  $T = 1373 \text{ K}$  und  $p = 10 \text{ kPa}$

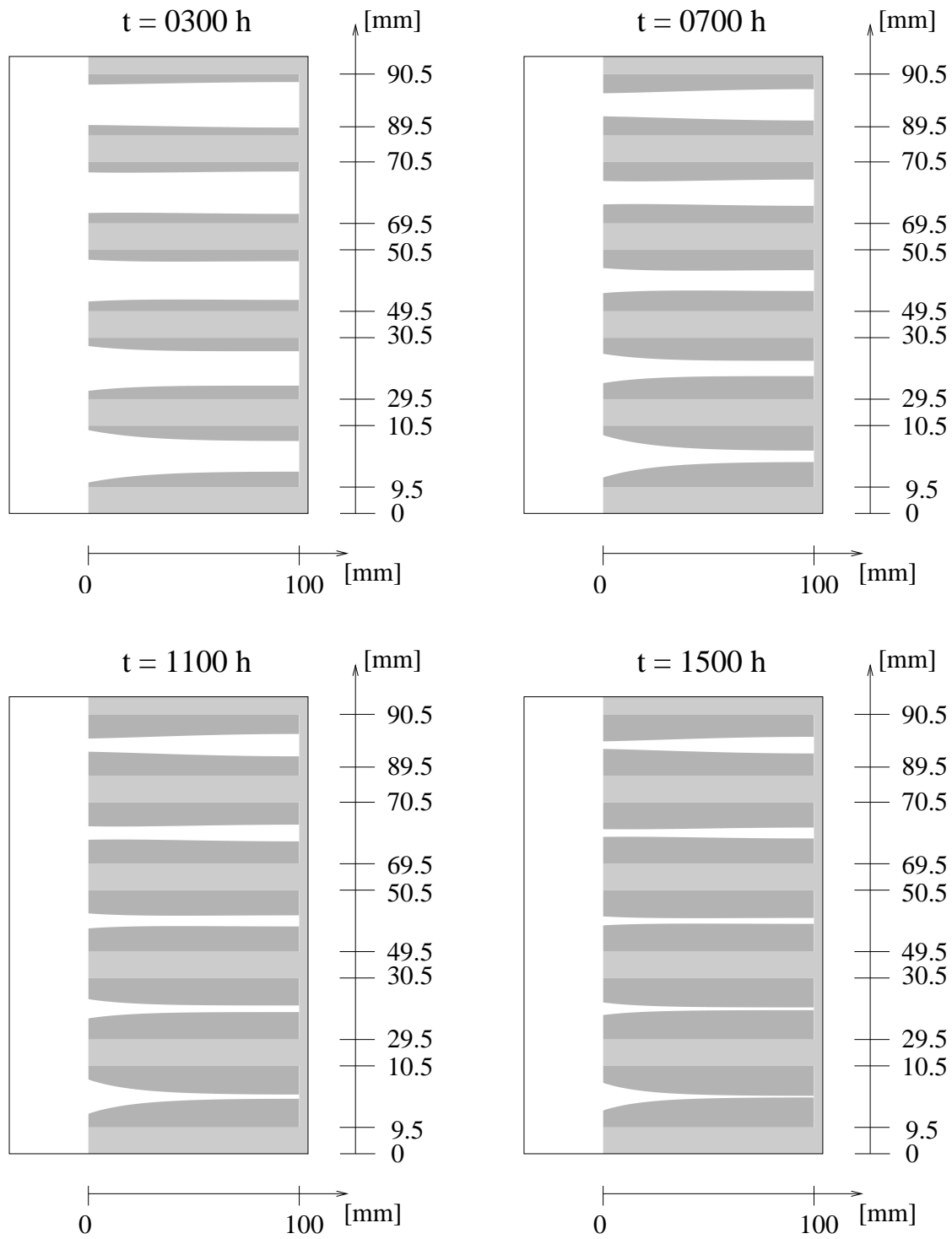


Abbildung 6.25: Abscheidungsprofile innerhalb Poren mit  $l_0 = 0.1 \text{ m}$  innerhalb eines Substrates bei einer Strömungsgeschwindigkeit von  $v = 0.05 \text{ m s}^{-1}$  zu verschiedenen Infiltrationszeiten bei  $T = 1373 \text{ K}$  und  $p = 10 \text{ kPa}$

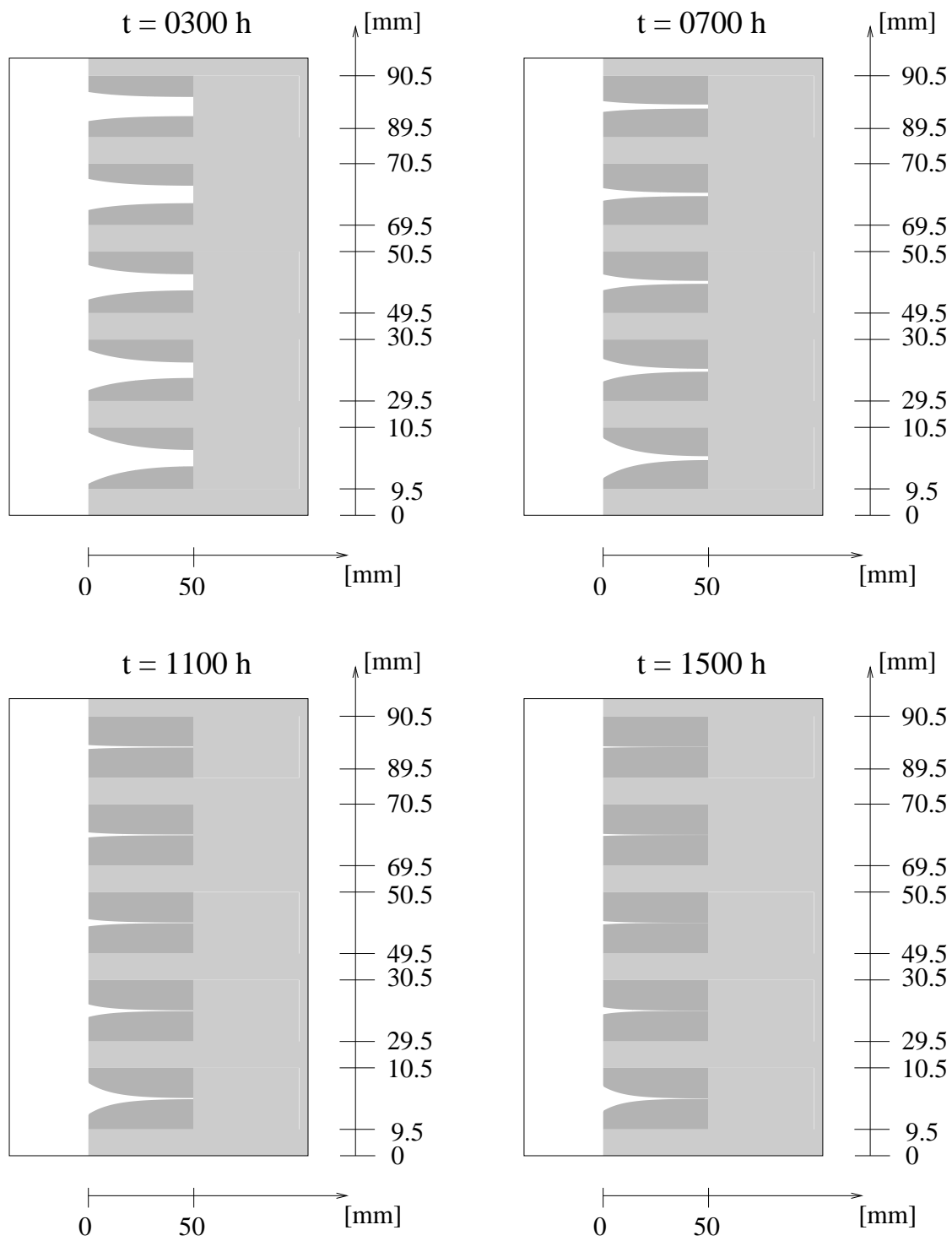


Abbildung 6.26: Abscheidungsprofile innerhalb Poren mit  $l_0 = 0.05 \text{ m}$  innerhalb eines Substrates bei einer Strömungsgeschwindigkeit von  $v = 0.1 \text{ m s}^{-1}$  zu verschiedenen Infiltrationszeiten bei  $T = 1373 \text{ K}$  und  $p = 20 \text{ kPa}$

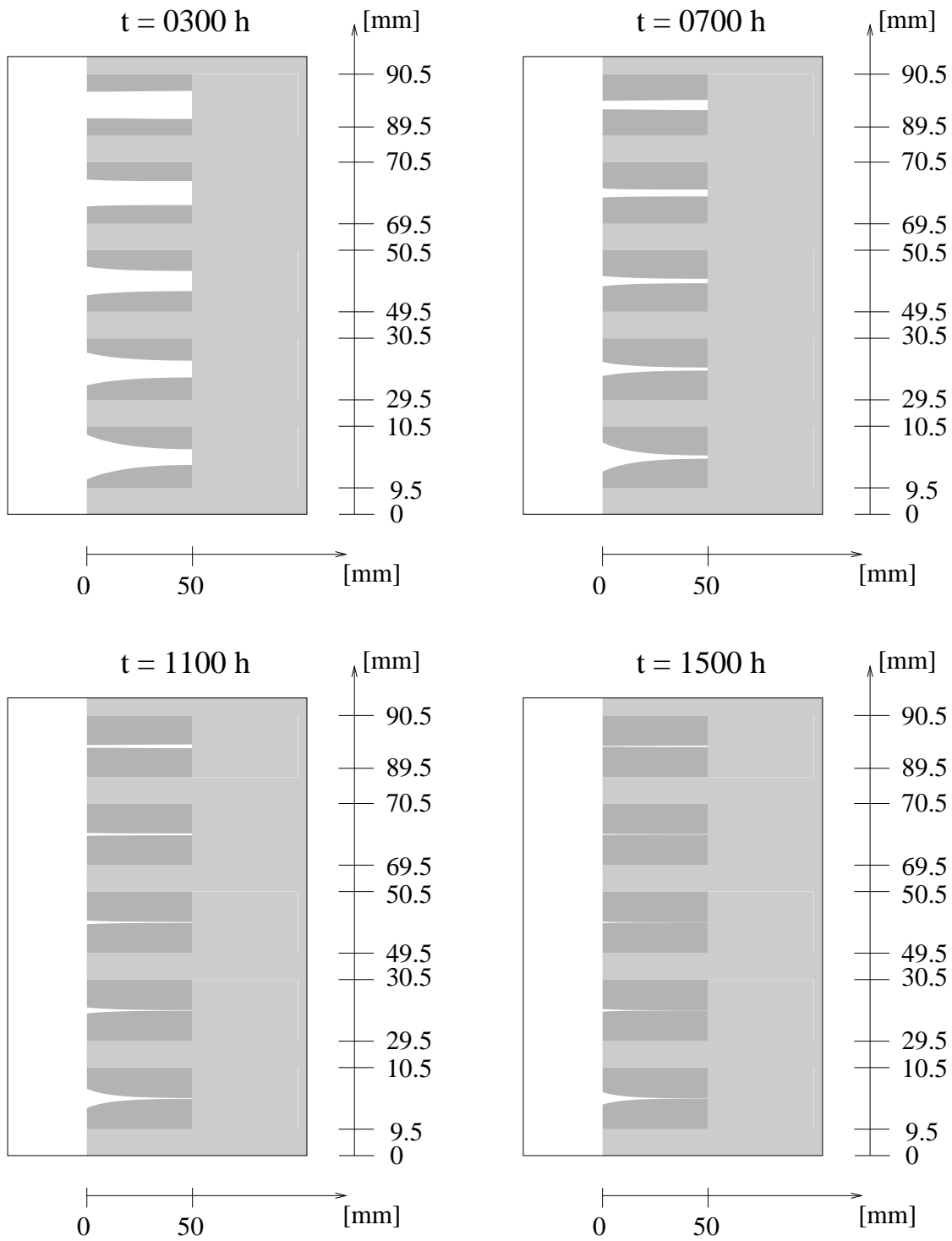


Abbildung 6.27: Abscheidungsprofile innerhalb Poren mit  $l_0 = 0.05 \text{ m}$  innerhalb eines Substrates bei einer Strömungsgeschwindigkeit von  $v = 0.05 \text{ m s}^{-1}$  zu verschiedenen Infiltrationszeiten bei  $T = 1373 \text{ K}$  und  $p = 20 \text{ kPa}$



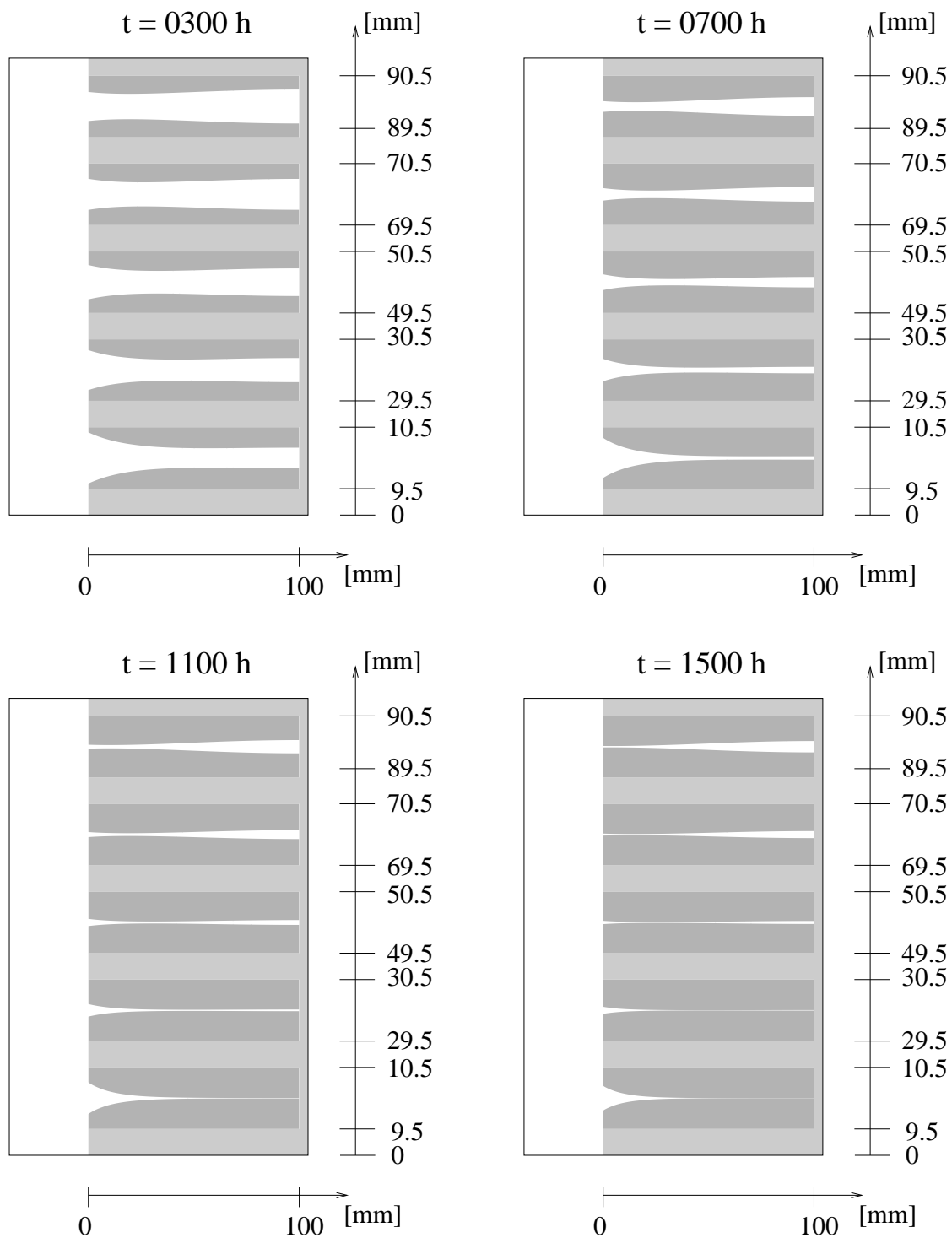


Abbildung 6.28: Abscheidungsprofile innerhalb Poren mit  $l_0 = 0.1 \text{ m}$  innerhalb eines Substrates bei einer Strömungsgeschwindigkeit von  $v = 0.1 \text{ m s}^{-1}$  zu verschiedenen Infiltrationszeiten bei  $T = 1373 \text{ K}$  und  $p = 20 \text{ kPa}$

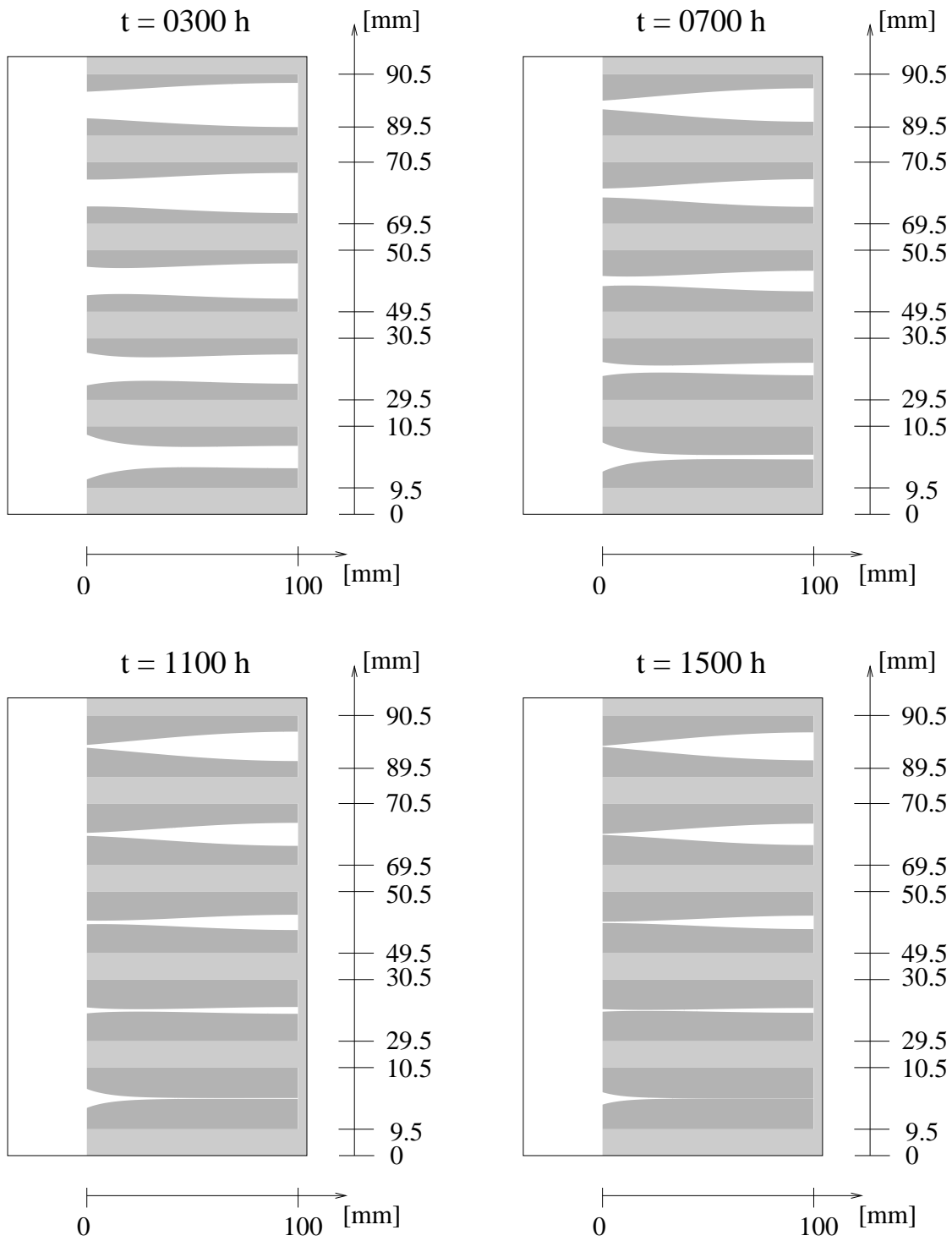


Abbildung 6.29: Abscheidungsprofile innerhalb Poren mit  $l_0 = 0.1 \text{ m}$  innerhalb eines Substrates bei einer Strömungsgeschwindigkeit von  $v = 0.05 \text{ m s}^{-1}$  zu verschiedenen Infiltrationszeiten bei  $T = 1373 \text{ K}$  und  $p = 20 \text{ kPa}$

## 6.4 Verifikation des CVI-Reaktor-Modells

Zur Verifikation des entwickelten CVI-Reaktor-Modells konnten experimentell ermittelte lokale Werte der Schichtdicken herangezogen werden [85]. Die dabei verwendete Substrat- und Porengeometrie ist einerseits der Abbildung 6.30, andererseits aus Tabelle 6.5 zu entnehmen. Experimentelle Daten lagen nur für

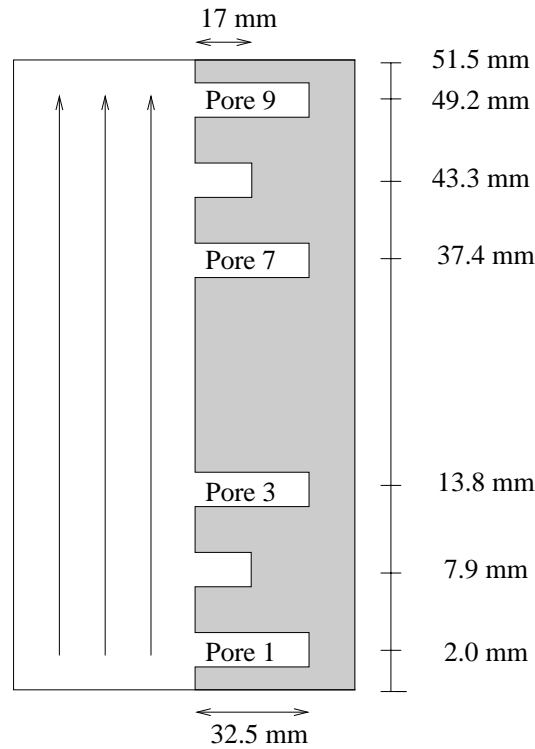


Abbildung 6.30: Geometrie des bei den CVI-Experimenten verwendeten Substrates innerhalb des CVI-Reaktors

die Poren mit den Nummern 1, 2, 3, 7, 8 und 9 vor, weshalb nur diese in Abbildung 6.30 bzw. Tabelle 6.5 aufgenommen wurden. Die Werte der Temperatur und des Drucks betragen  $T = 1373$  K und  $p = 10$  kPa

Nummer	Länge [mm]	Durchmesser [mm]	Abstand zum Substratanfang [mm]
1	32.5	1.1	2.0
2	17.0	1.1	7.9
3	32.5	1.1	13.8
7	32.5	1.1	37.4
8	17.0	1.1	43.3
9	32.5	1.1	49.2

Tabelle 6.5: Daten zur Geometrie der Poren aus [85]

(bzw.  $p = 15$  kPa bzw.  $p = 20$  kPa) und die Schichthöhen wurden nach einer Infiltrationsdauer von  $t_{\max} = 150$  h,  $t_{\max} = 80$  h bzw.  $t_{\max} = 50$  h gemessen. Als Verweilzeit des Gases im Außenraum im CVI Reaktor wurden 0.08 s angegeben, was einer Strömungsgeschwindigkeit von  $v = 0.64375$  m s<sup>-1</sup> entspricht. Bei einer solch kurzen Infiltrationsdauer sind die einzelnen Poren noch nicht in erheblichem Maße

infiltriert worden. Die vergleichsweise hohe Strömungsgeschwindigkeit trägt nach den Erkenntnissen des CVI-Reaktor-Modells aus 6.3 dazu bei, dass auch in den weiter vom Substratanfang entfernt positionierten Poren steigende Abscheidungsprofile auftreten.

Die Vergleiche zwischen den experimentellen Resultaten der Schichthöhen und den numerisch ermittelten Werten sind für  $p = 10$  kPa in Abbildung 6.31 für die langen Poren 1, 3, (unteres Diagramm) 7 und 9 (oberes Diagramm) dargestellt. Die Werte der Schichthöhen liegen im  $\mu\text{m}$ -Bereich bei einem

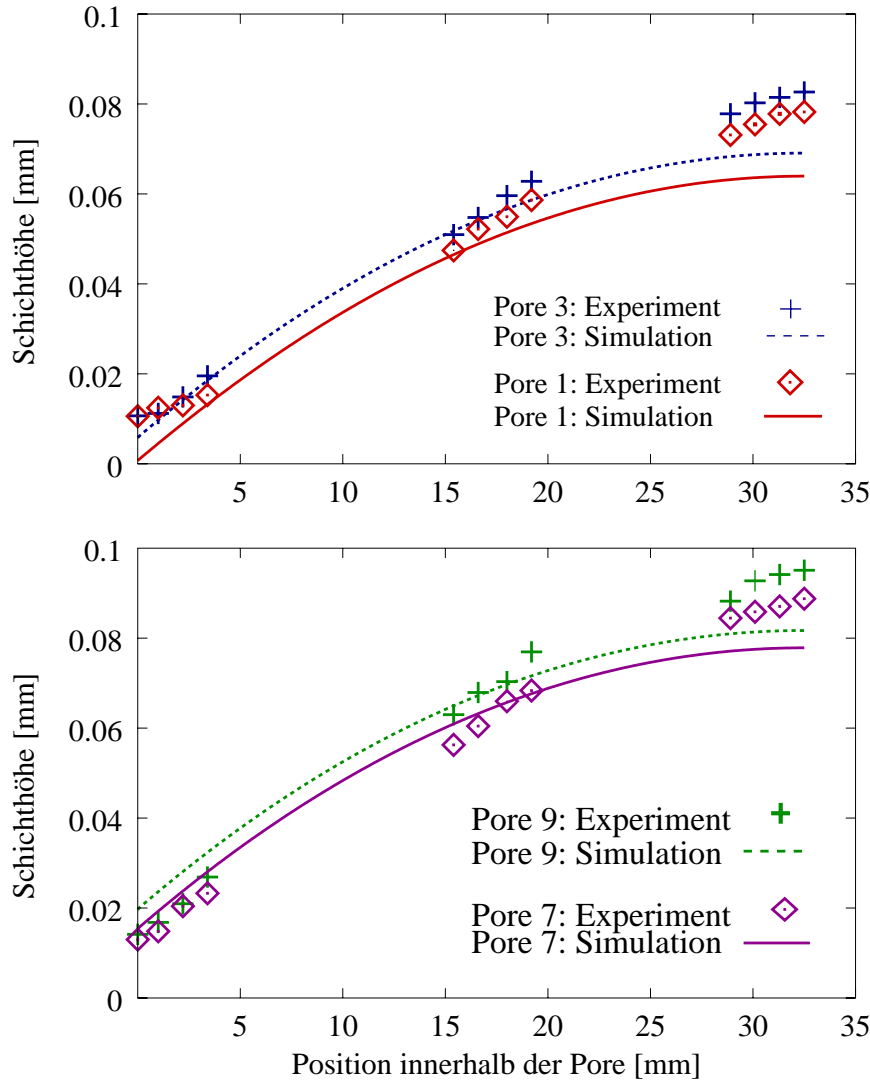


Abbildung 6.31: Vergleich der experimentellen bestimmten Schichthöhen in den langen Poren (Poren 1, 3, 7 und 9) mit den numerischen Resultaten für  $T = 1373$  K und  $p = 10$  kPa ( $t_{\max} = 150$  h)

Porendurchmesser von  $d_p^0 = 1.1$  mm, welches angesichts der geringen Infiltrationsdauer und der hohen Strömungsgeschwindigkeit im Außenbereich erklärbar ist.

Für  $p = 10$  kPa ist eine sehr gute qualitative und quantitative Übereinstimmung zwischen experimentellen und numerischen Resultaten festzustellen. Die jeweils größten absoluten Abweichungen treten am Porengrund auf. Dies entspricht den Erwartungen, wenn berücksichtigt wird, dass die geometrisch vor-

handenen Unstetigkeiten am Porenende sich im entwickelten eindimensionalen Modell nicht wiederfinden. Im Modell wurde für die Konzentrationen eine Neumann-Randbedingung (4.37) am Porengrund festgelegt. Abweichungen treten ebenfalls im Eingangsbereich der vorderen Poren 1 und 3 auf, wohingegen im Fall der Poren 7 und 9 die Schichthöhen am Eingangsbereich qualitativ sehr gut wiedergegeben werden. Kritisch ist in allen Poren der erste experimentell bestimmte Wert direkt am Poreneingang, weil auch hier die geometrischen Verhältnisse mit all ihrer Komplexität nicht im Modell berücksichtigt wurden. Dass die Übereinstimmung zwischen experimentellen und numerischen Ergebnissen in den Poren 7 und 9 sehr gut ist, zeigt, dass der Ansatz einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit gerechtfertigt ist. Die berechneten Zusammensetzungen der Gasphase am Eingang der Poren 7 und 9 spiegeln die realen Verhältnisse gut wider.

Der Vergleich der Schichthöhen in den kurzen Poren 2 und 8 ist für  $p = 10$  kPa in Abbildung 6.32 zu sehen. Die eher parabelförmig ansteigenden experimentell bestimmten Schichthöhen weisen einen Verlauf auf, der mit den numerischen Resultaten nicht übereinstimmt. Eine denkbare Ursache könnte sein, dass innerhalb der kurzen Poren bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten und niedrigem Gesamtdruck andere Verhältnisse als in den langen Poren 1, 3, 7 und 9 vorliegen [152]. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf auf der Modellierungsseite, um auch in solchen Situationen eine erfolgreiche Verifikation zu erreichen.

Die Verifikation des CVI-Reaktor Modells wurde zusätzlich im Fall von  $T = 1373$  K und  $p = 15$  kPa durchgeführt (siehe Abbildung 6.33). Das verwendete Reaktionsschema mit den Reaktionen erster Ordnung liefert theoretisch druckunabhängige Werte der Geschwindigkeitskonstanten  $k_i$ , so dass für die numerische Berechnungen die gleichen Werte der Geschwindigkeitskonstanten verwendet wurden wie im Fall  $p = 10$  kPa. Wie in Abbildung 6.33 zu sehen, kann anhand der Vergleiche der simulierten und gemessenen Abscheidungsprofile innerhalb der langen Poren 1, 3 (unteres Diagramm) sowie 7 und 9 (oberes Diagramm) durchaus noch von einer guten qualitativen Übereinstimmung gesprochen werden. Erste quantitative Abweichungen entstehen im mittleren Porenbereich, weshalb die Fehler am Porengrund größer sind als im Fall von  $T = 1373$  K;  $p = 10$  kPa. Bemerkenswert ist erneut die sehr gute Übereinstimmung im vorderen Porenbereich. Da die Vergleiche der Abscheidungsprofile in den kurzen Poren 2 und 8 bereits im Fall von  $p = 10$  kPa deutliche Unterschiede zeigten, wurde für  $p = 15$  kPa auf diesen Vergleich verzichtet.

Schließlich wurden die numerischen und experimentellen Daten für  $T = 1373$  K und  $p = 20$  kPa verglichen, ebenso nur für die langen Poren 1, 3, 7 und 9 (siehe Abbildung 6.34). Deutliche Abweichungen zwischen der numerischen Lösung und den experimentellen Werten treten bereits im mittleren Porenbereich auf, die unter anderem aufgrund von Abweichungen im vorderen Porenbereich resultieren. Der auf den ersten Blick fast lineare Anstieg der experimentell bestimmten Schichthöhen mit der Porentiefe kann für  $p = 20$  kPa nicht numerisch belegt werden. Vor allem unter Betrachtung der Verifikationen für alle drei unterschiedlichen Drücke in den Abbildungen 6.31 bis 6.34 wird deutlich, dass die bei der Modellierung der chemischen Reaktionen in der Gasphase und an der Oberfläche verwendete Annahme chemischer Reaktionen erster Ordnung nicht zutreffend ist. Die in Realität vielfach komplexere Struktur der in der Gasphase und an der Oberfläche ablaufenden chemischen Reaktionen kann nicht mittels druckunabhängiger Geschwindigkeitskonstanten beschrieben werden.

Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten wurden durch Parameteridentifikation anhand experimenteller Daten aus Gasphasenanalysen bei  $p = 10$  kPa und in einem Temperaturbereich von 1323 K bis 1398 K ermittelt (siehe 4.2.4). Die Verifikation erfolgte für  $p = 10$  kPa mit konsistenten Daten. Hinweise auf die Druckabhängigkeit der Reaktionen finden sich zum Beispiel in [86]. Diese wirkt sich insbesondere bei Drücken ab ca. 15 – 20 kPa deutlich aus. Bei niedrigen Drücken ist die Annahme chemischer Reaktionen erster Ordnung noch akzeptabel.

Die Konsequenz dieser Arbeiten zur Verifikation des CVI-Reaktor-Modells ist, dass für niedrige Drücke und konsistente Parameter (also geeignet ermittelte Werte der Geschwindigkeitskonstanten der reduzierten Reaktionsschemata) das hier entwickelte Modell zur Beschreibung der simultanen Infiltration mehrerer zylinderförmiger Poren eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten aufweist.

Da die Annahme chemischer Reaktionen erster Ordnung in den reduzierten Reaktionsschemata (4.1) und (4.2) nur für kleine Drücke sinnvoll ist, müssen Schemata entwickelt werden, die auch im Fall höherer Drücke anwendbar sind. Hierbei kann von den hier verwendeten reduzierten Schemata ausgegangen werden; es müssen aber chemische Reaktionen höherer Ordnung in die Beschreibung der chemischen Prozesse

in der Gasphase und an der Oberfläche integriert werden.

Es wurde keine Parameteridentifikation der Geschwindigkeitskonstanten anhand Gasphasenanalysen bei höheren Drücken ( $p = 15 \text{ kPa}$ ,  $p = 20 \text{ kPa}$ ) durchgeführt, da das zugrunde liegende chemische Modell für diesen Druckbereich aufgrund der Annahme chemischer Reaktionen erster Ordnung nicht mehr adäquat ist.

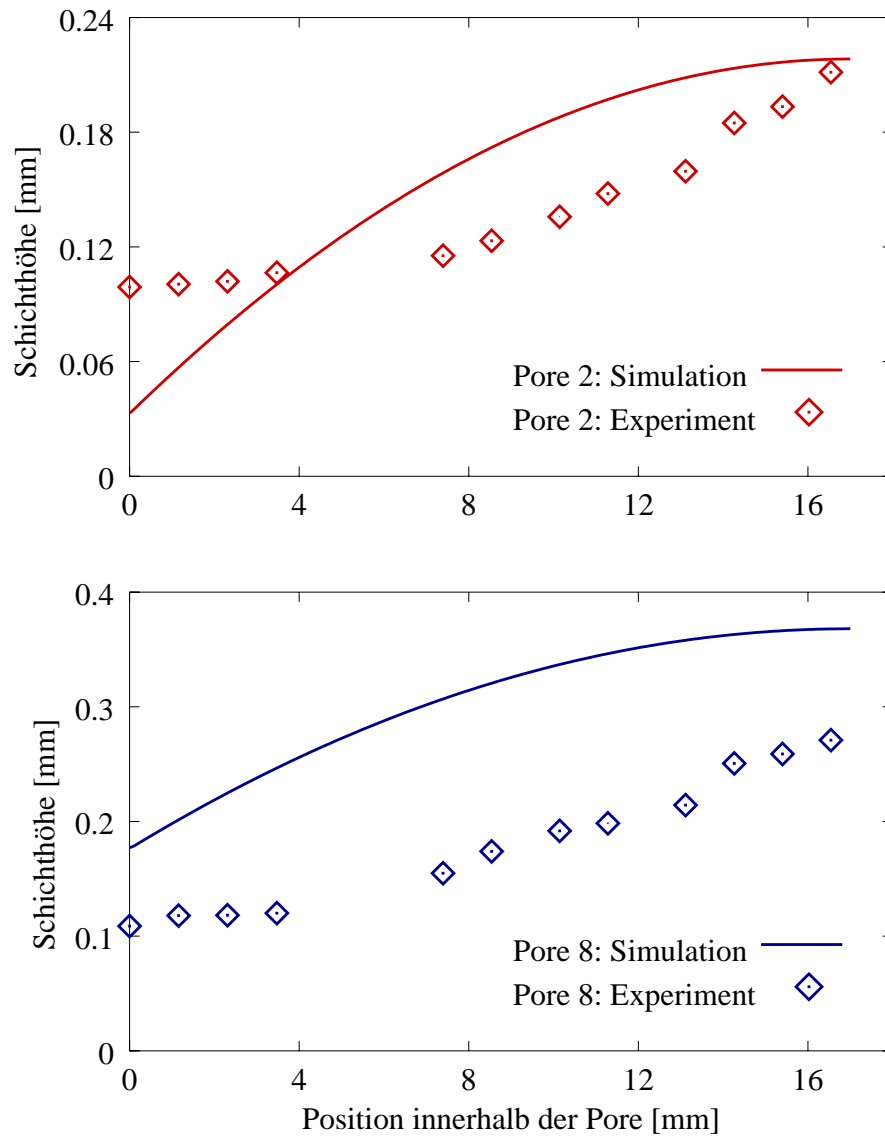


Abbildung 6.32: Vergleich der experimentellen bestimmten Schichthöhen in den kurzen Poren (Poren 2 und 8) mit den numerischen Resultaten für  $T = 1373$  K und  $p = 10$  kPa ( $t_{\max} = 150$  h)

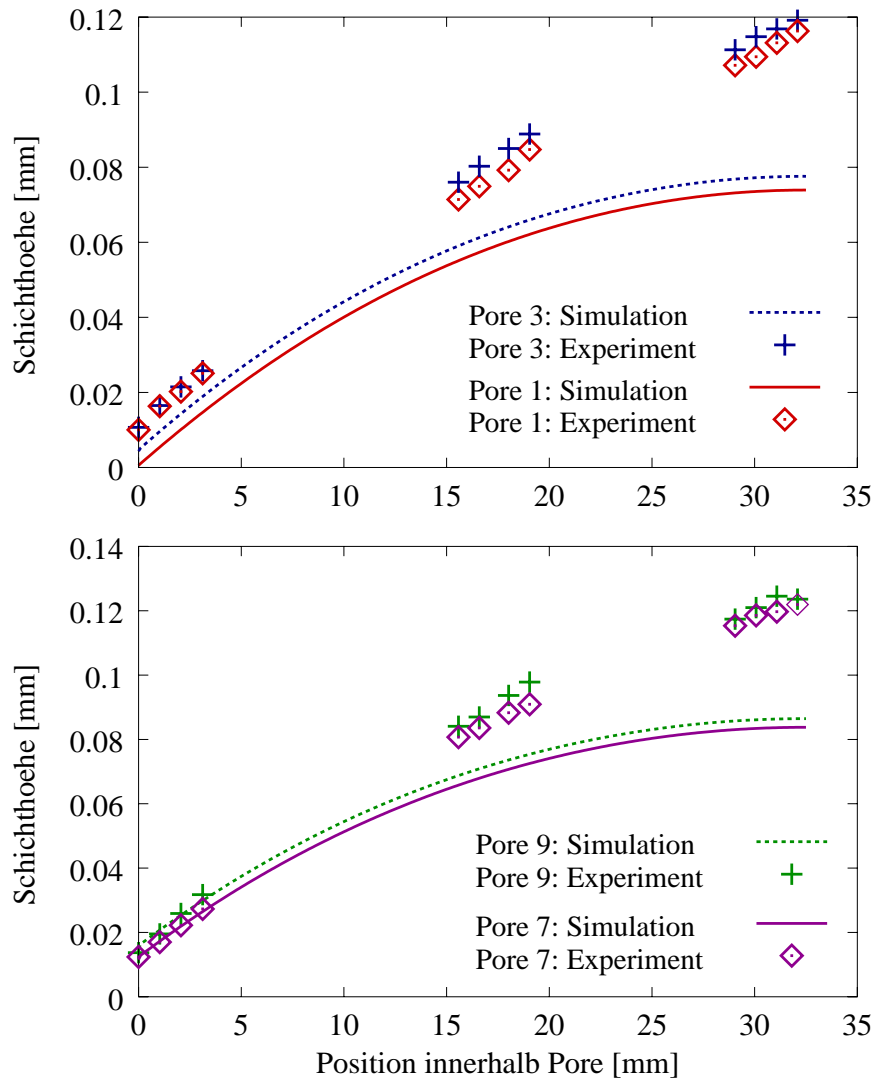


Abbildung 6.33: Vergleich der experimentellen bestimmten Schichthöhen in den langen Poren (Poren 1, 3, 7 und 9) mit den numerischen Resultaten für  $T = 1373$  K und  $p = 15$  kPa ( $t_{\max} = 80$  h)



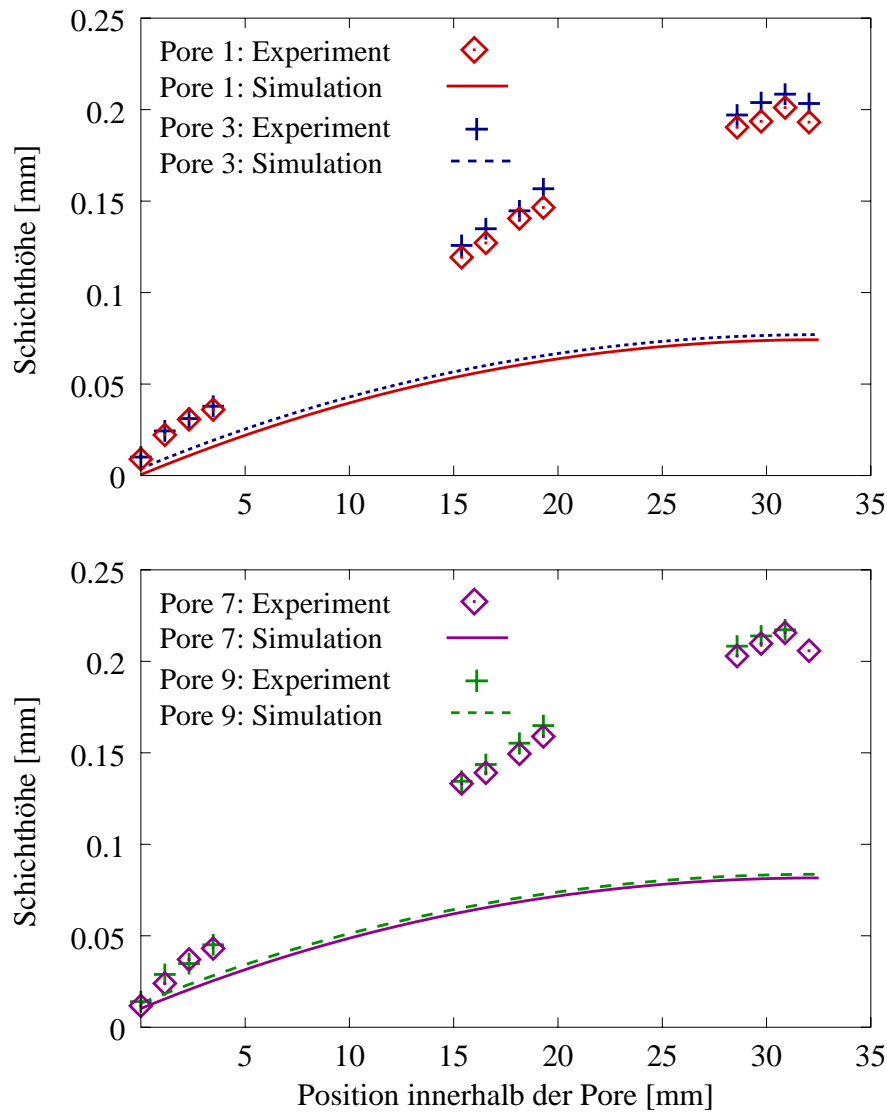


Abbildung 6.34: Vergleich der experimentellen bestimmten Schichthöhen in den langen Poren (Poren 1, 3, 7 und 9) mit den numerischen Resultaten für  $T = 1373$  K und  $p = 20$  kPa ( $t_{\max} = 50$  h)



# Zusammenfassung

Hochleistungsverbundwerkstoffe finden immer vielfältigere Einsatzmöglichkeiten. Aufgrund der besonderen Eigenschaften speziell im Hochtemperaturbereich eignen sich kohlenstofffaserverstärkte Kohlenstoffe (*carbon reinforced carbon fibres* – CFC) in besonderem Maße für Anwendungsgebiete im Bereich der Luft- und Raumfahrt (bevorzugt als Bremsscheiben). Die kostspielige Herstellung solcher Werkstoffe zwingt zu einer auf einer detaillierten mathematischen Beschreibung und auf Simulationen basierenden Optimierung des Produktionsprozesses und damit zu der Erforschung grundlegender Zusammenhänge zwischen den Bedingungen während der Herstellung und den resultierenden Eigenschaften des Werkstoffs.

CFC können mit dem Verfahren der chemischen Gasphaseninfiltration (*chemical vapour infiltration* – CVI) hergestellt werden, wobei eine gegebene poröse Struktur verdichtet wird. Als Folge einer komplexen Wechselwirkung von Transportprozessen in der Gasphase, homogenen Gasphasenreaktionen und heterogenen Abscheidungsreaktionen wird auf der Substratoberfläche fester pyrolytischer Kohlenstoff gebildet. Die Interaktion all dieser Prozesse bestimmt die lokale Zusammensetzung der Gasphase, aber ebenso die lokalen Depositionsraten des festen pyrolytischen Kohlenstoffs. Aufgrund der fortschreitenden Abscheidung weist die Substratoberfläche als Grenzfläche zwischen der gasförmigen und der festen Phase eine raum-zeitliche Evolution auf. Die Geometrie der Substratoberfläche ist für die resultierenden Eigenschaften des auf diese Weise produzierten Werkstoffs von entscheidender Bedeutung; wird die gegebene poröse Struktur unter den gegebenen, durch die Werte der Prozessparameter charakterisierten Bedingungen vollständig infiltriert werden oder ergibt sich eine lokale Verteilung der Abscheidungsprofile innerhalb der Struktur, die zu einer Einschließung eines Teils innerhalb einer Pore führt? Dieser gerade im Fall der chemischen Gasphaseninfiltration ganz entscheidende Aspekt der raum-zeitlichen Evolution der Grenzfläche zwischen der festen und gasförmigen Phase mit allen sich ergebenden Konsequenzen ist in vielen Arbeiten in der Literatur nicht adäquat berücksichtigt.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Modellierung der isothermen und isobaren CVI festen pyrolytischen Kohlenstoffs aus Methan, um ein besseres Verständnis für die fundamentalen Prozesse und deren Wechselwirkungen zu erreichen. Dafür werden zwei Modelle entwickelt und implementiert: ein Einzelporen-Modell zur Beschreibung der Infiltration einer einzelnen zylinderförmigen Pore und ein CVI-Reaktor-Modell, welches die Simulation der simultanen Infiltration mehrerer zylinderförmiger Poren innerhalb eines ebenen Substrates erlaubt. Im Mittelpunkt steht dabei die Bestimmung der raum-zeitlichen Evolution der Substratoberfläche und somit die Frage nach geeigneten Prozessbedingungen für die vollständige Infiltration einer gegebenen Struktur. Aus mathematischer Sicht führt die Modellierung auf ein freies Anfangs-Randwert-Problem (FARWP), ein nichtlineares System partieller Differentialgleichungen auf einem explizit zeitabhängigen Gebiet, dessen Lösung nicht nur die Konzentrationen innerhalb der Gasphase, sondern auch die Schichthöhen innerhalb der jeweiligen, zu infiltrierenden Struktur umfasst sowie die maximal erreichbare Porentiefe. Ein weiterer entscheidender Punkt in den entwickelten Modellen ist die Berücksichtigung der lokalen Krümmung der Substratoberfläche auf die Abscheidungsraten und damit den Verlauf der Infiltration, die in dieser Form neuartig ist.

In beiden Modellen wird zur Beschreibung der chemischen Reaktionen ein reduziertes Reaktionsschema für die Abscheidung festen pyrolytischen Kohlenstoffs aus Methan verwendet, das vom Standpunkt der qualitativen Analyse der ablaufenden Reaktionen hinreichend detailliert ist, andererseits durch die Zusammenfassung von Spezies mit gleicher Anzahl Kohlenstoffatomen zu ganzen Speziesklassen eine drastische Vereinfachung der gesamten Kohlenwasserstoffchemie darstellt und die Durchführung der numerischen Simulationen dadurch erst ermöglicht. Die unbekannt Parameter des Reaktionsschemas wurden anhand von Gasphasenanalysen aus Experimenten der Gasphasenabscheidung für bestimmte Prozessbedingungen ermittelt.

Abgeleitet von realen Substratgeometrien wird das grundlegende Einzel-Poren-Modell unter Annahme der Rotationssymmetrie als FARWP in einer räumlichen Dimension formuliert, wobei der freie Rand durch

den rechten Endpunkt des Intervalls der Gasphase gegeben ist. Der Unterschied zu vielen, in der Literatur diskutierten Problemstellungen mit einem sich bewegenden Rand ist die Tatsache, dass hier keine zeitliche Evolution des freien Randes mittels einer Differentialgleichung (als Stefan-Bedingung) vorgegeben werden kann, sondern die maximal erreichbare Porentiefe über eine Minimierungsbedingung festgelegt ist: die dem Poreneingang am nächsten liegende Stelle, an der die Schichthöhe den Porenradius erreicht, determiniert die Porentiefe.

Das entwickelte System nichtlinearer Konvektions-Diffusions-Reaktions-Gleichungen enthält örtlich variierende Diffusionskoeffizienten und Strömungsgeschwindigkeiten sowie in den Konzentrationen der Gasphasenspezies lineare Reaktionsbeiträge. Die nichtlineare Differentialgleichung zur Bestimmung der Schichthöhen berücksichtigt die gesamte Abscheidungsrate festen Kohlenstoffs aufgrund der heterogenen Oberflächenreaktionen und die lokale Krümmung der Kohlenstoffschicht. Zur numerischen Lösung wird die Methode der finiten Differenzen auf einem raumfesten Gitter mit festen Zeitinkrementen verwendet. Das gekoppelte nichtlineare System für die Konzentrationen der Gasphasenspezies und die Schichthöhe wird zu jedem Zeitschritt entkoppelt. Die Diskretisierung des nichtlinearen Konvektions-Diffusions-Reaktions-Systems führt auf ein vollständig implizites Differenzenschema, die Zeitintegration auf ein Backward-Euler-Schema. Das entstehende, groß-dimensionierte, nicht-symmetrische, schwach besetzte und bandstrukturierte lineare Gleichungssystem wird iterativ gelöst, um die Konzentrationen der Spezies in der Gasphase zu ermitteln, aus welchen die lokalen Abscheidungsraten berechnet werden. Anschließend wird die nichtlineare Evolutionsgleichung für die Schichthöhen mittels expliziter Zeitintegration gelöst, woraus das Abscheidungsprofil sowie sämtliche Geometrieinformationen folgen, die für die Berechnungen im kommenden Zeitschritt erforderlich sind.

Die Abscheidungsprofile innerhalb der Pore nach unterschiedlichen Infiltrationszeiten zeigen die erwartete, deutliche Abhängigkeit vor allem von der Porenlänge, aber ebenso von den Randbedingungen am Poreneingang. Auf Basis der Simulationen werden Prozessbedingungen identifiziert, die eine vollständige Infiltration einer einzelnen, zylinderförmigen Pore ermöglichen. Unter vielen Parameterkonstellationen der Prozessbedingungen zeigt die Analyse der Zusammensetzung der Gasphase sowohl deutliche örtliche als auch zeitliche Gradienten. Dies gilt in gleicher Weise für die Werte der Diffusionskoeffizienten und bestätigt, dass die in der Literatur oft anzutreffende Annahme einer stationären Gasphase gerade bei Simulationen der chemischen Gasphaseninfiltration als sehr kritisch angesehen werden muss.

Das verwendete Reaktionsschema beschreibt die Bildung festen pyrolytischen Kohlenstoffs aus verschiedenen Speziesklassen in der Gasphase. Die Analyse der Zusammensetzung der abgeschiedenen Kohlenstoffschicht weist ebenso örtliche und zeitliche Gradienten auf: der Anteil festen Kohlenstoffs, der aus der größten, im Reaktionsschema berücksichtigten Speziesklasse abgeschieden wird, nimmt mit zunehmender Porentiefe und Infiltrationsdauer zu. Die Ergebnisse können zusammen mit entsprechenden Untersuchungen der Kohlenstoffschicht als Grundlage zur Erforschung von Zusammenhängen zwischen Prozessbedingungen und der Struktur der abgeschiedenen Kohlenstoffschicht dienen.

Im Rahmen des CVI-Reaktor-Modells kann der Einfluss der Transportprozesse außerhalb der Pore sowie deren Position innerhalb des Substrats auf die Form der Abscheidungsprofile studiert werden. Hierzu wird ein lineares Konvektions-Reaktions-System für die Konzentrationen der Gasphasenspezies im Außenraum der Poren durch die Vorgabe von Dirichlet-Randbedingungen an den jeweiligen Poreneingängen mit nichtlinearen Konvektions-Diffusions-Reaktions-Systemen für die Konzentrationen innerhalb der einzelnen Poren gekoppelt. Von entscheidendem Einfluss auf die Abscheidungsprofile innerhalb der einzelnen Poren ist neben deren individueller Geometrie die Zusammensetzung der Gasphase an den Poreneingängen, die von der Position innerhalb des Reaktors und der Strömungsgeschwindigkeit im Außenraum abhängt. Die günstigsten Prozessbedingungen für eine vollständige Infiltration aller Poren eines Substrats sind durch eine hohe Strömungsgeschwindigkeit, einen möglichst geringen Grad der Vorzersetzung des Methans am Substratanfang und niedrige Drücke und Temperatur gegeben.

Anhand experimentell verfügbarer Daten über die Schichthöhen innerhalb von Modellporen in einem ebenen Substrat konnte in konkreten Parameterkonstellationen innerhalb langer Poren eine sehr gute qualitative und quantitative Übereinstimmung erzielt werden.

# Ausblick

Die vorliegende Arbeit zielt auf ein grundlegendes Verständnis der fundamentalen Prozesse während der isothermen und isobaren Gasphaseninfiltration pyrolytischen Kohlenstoffs sowie auf deren Wechselwirkung ab und insbesondere auf die Beschreibung und Simulation der raum-zeitlichen Evolution der Substratoberfläche als freiem Rand. Infolgedessen sind an einigen Stellen der Modellbildung Vereinfachungen notwendig. Ein Ausblick auf denkbare Erweiterungen der hier präsentierten Modelle besteht aus mehreren Punkten, die zu einem immer umfangreicheren Modell und immer genaueren Simulationsergebnissen führen werden. Dies ist aufgrund der Ergebnisse und Erkenntnisse dieser Arbeit nun möglich.

In einem ersten Schritt kann ein detaillierteres Modell für die chemischen Reaktionen verwendet werden. Dies wird nicht länger ein reduziertes Reaktionsschema liefern wie in dieser Arbeit, sondern mittels etablierter Methoden zur automatischen und systematischen Reduktion umfassender Reaktionsmechanismen [35, 177, 112] ein stöchiometrisches Modell mit vielen Speziesklassen und Reaktionen verschiedener Ordnungen. Die qualitative Konsequenz ist neben einer noch realistischeren Modellierung der Chemie die Tatsache, dass in den aufzustellenden Systemen der Differentialgleichungen dann bereits die Reaktionsbeiträge nichtlineare Terme in den Konzentrationen der Gasphasenspezies liefern.

Ein zweiter fundamentaler Punkt ist die Entwicklung eines Modells in mehr als einer räumlichen Dimension. Im Fall zylinderförmiger Einzelporen wäre damit eine Variation der Unabhängigen über den Porenradius möglich. In 2D- oder 3D-Modellen ist die Bestimmung der Position freier Ränder wesentlich komplexer als in 1D-Modellen, da nun die Ränder nicht länger aus Punkten, sondern Linien oder Ebenen bestehen. Hier eine direkte Bestimmung des gesamten freien Randes durchzuführen, scheint nicht mehr effizient und sinnvoll. In der Literatur haben sich in solchen Fragestellungen Phasenfeldmodelle [4, 41, 101] durchgesetzt, mit deren Hilfe scharfe Grenzflächenprobleme als diffuse Grenzflächenprobleme [57] interpretiert und gelöst werden können [42]. Zentraler Punkt der Phasenfeldmodelle ist die Einführung eines stetigen Phasenfeldes, welches lokal den Zustand des Systems (die Phase) markiert. Anstelle der scharfen Grenzfläche zwischen zwei aneinandergrenzenden verschiedenen Phasen (z.B. die Phasengrenze gasförmig-fest) wird nun ein ganzes Grenzflächengebiet eingeführt, über dessen sehr geringer Dicke das Phasenfeld seinen Wert stetig ändert. Dadurch werden Unstetigkeiten in den Größen vermieden und damit Instabilitäten in den numerischen Lösungsverfahren umgangen. Die zusätzliche Gleichung für das Phasenfeld wird als Ginzburg-Landau-Gleichung notiert, die auf einer phänomenologisch definierten freien Helmholtz-Energie des beschriebenen Gesamtsystems beruht.

Im Rahmen einer mehrdimensionalen Modellierung des CVI-Prozesses wird auch eine genauere Beschreibung der realen, sehr komplexen Geometrien notwendig. Es ist ein Verfahren zu entwickeln, wie die Beschreibung der Geometrie unter Verwendung von Homogenisierungsmethoden mit der Modellierung der CVI mit dem zentralen Aspekt der raum-zeitlichen Bestimmung der Evolution der Substratoberfläche gekoppelt werden kann. Im CVI Modell muss mit lokalen Größen gearbeitet werden, ohne dass Homogenisierungen erfolgen dürfen. Die Modellierung der Strömungsverhältnisse wird in solch komplexen Geometrien einen deutlich wichtigeren Aspekt darstellen. Schließlich bilden die Transportprozesse die Grundlage für die Infiltration poröser Strukturen.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Modelle wurden speziell zur Simulation der isothermen und isobaren CVI pyrolytischen Kohlenstoffs entwickelt. Eine Anwendung dieser Modelle auf andere Varianten der CVI ist möglich durch Erweiterung der regierenden Differentialgleichungen um die entsprechenden Terme (z.B. für den Fall einer Temperatur-Gradienten-CVI). Auch kann durch Ersetzung des chemischen Modells die CVI anderer Materialien modelliert werden.



# Liste der verwendeten Symbole

In nachfolgender Tabelle sind die verwendeten Symbole beschrieben und die Verweise (Abbildungs-, Tabellen-, Kapitel- oder Gleichungsnummer) auf das erste Auftreten des entsprechenden Symbols gegeben.

Symbol	Bedeutung	siehe
$\Theta(t, x)$	Temperatur zur Zeit $t$ in der Tiefe $x$ im STEFAN-Problem	(3.1)
$h(t)$	Tiefe der Position der Grenzfläche Eis-Wasser im STEFAN-Problem	(3.1)
$k$	Wärmeleitungskoeffizient von Wasser im STEFAN-Problem	(3.1)
$c$	spezifische Wärme von Eis im STEFAN-Problem	(3.2)
$\lambda$	latente Wärme des Wassers im STEFAN-Problem	(3.2)
$-a$	konstante Temperatur des Wassers an der Oberfläche im STEFAN-Problem	Kapitel 3.1.2
$L$	parabolischer Differentialoperator in einem parabolischen FARWP in einer räumlichen Dimension	(3.4)
$G$	explizit zeitabhängiges räumliches Gebiet in einem parabolischen FARWP in einer räumlichen Dimension	(3.4)
$u(t, x)$	Lösung der Differentialgleichung eines parabolischen FARWPs in einer räumlichen Dimension	(3.4)
$t_{\max}$	maximaler Zeitpunkt bei Betrachtung eines allgemeinen FARWPs	(3.4)
$L$	parabolischer Differentialoperator	(3.4)
$s(t)$	Position des freien Randes in einem parabolischen FARWP	(3.5)
$s_0$	$= s(t = 0)$	(3.6)
$g(x)$	Anfangsbedingung zur Zeit $t = 0$ eines parabolischen FARWPs	(3.7)
$l_0$	Differentialoperator der Randbedingungen eines parabolischen FARWPs bei $x = 0$	(3.8)
$l_s$	Differentialoperator der Randbedingungen eines parabolischen FARWPs bei $x = s(t)$	(3.8)
$F(t, s(t), \frac{ds}{dt}, u, \frac{\partial u}{\partial x})$	Funktion der Bewegung des freien Randes eines parabolischen FARWPs	(3.9)
$f(t, s(t))$	Funktion auf der rechten Seite der STEFAN-Bedingung	(3.10)
$S$	möglicher fester rechter Randpunkt eines Intervalls in einem parabolischen FARWP in einer räumlichen Dimension	(3.11)
$\xi$	transformierte Ortsvariable in LANDAU-Transformation	(3.16)
$k_i$	Geschwindigkeitskonstante einer homogenen Gasphasenreaktion	(4.1)
$k_i^*$	Geschwindigkeitskonstante einer heterogenen Abscheidungsreaktion	(4.2)
$T$	Temperatur	(4.7)
$R$	allgemeine Gaskonstante $R = 8.3144 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	(4.9)
$A_i$	vorexponentieller Faktor der Geschwindigkeitskonstante $k_i$	(4.9)
$E_i^a$	Aktivierungsenergie einer Gasphasenreaktion mit Geschwindigkeitskonstante $k_i$	(4.9)

Symbol	Bedeutung	siehe
$r_{c_\infty}(t, x, T)$	Bildungsrate festen pyrolytischen Kohlenstoffs	(4.10)
$\mathbf{c}(t, x)$	Vektor der volumenbezogenen Konzentrationen der einzelnen Gasphasenspezies	(4.10)
$V(t, x)$	lokales Volumen der Gasphase	(4.11)
$A(t, x)$	lokale Substratoberfläche	(4.11)
$l_0$	ursprüngliche Länge einer zylinderförmigen Pore	Abbildung 4.3
$d_p^0$	ursprünglicher Durchmesser einer Pore	Abbildung 4.3
$l(t)$	maximal erreichbare Porentiefe zum Zeitpunkt $t$	Abbildung 4.3
$x$	Ort innerhalb einer Pore oder innerhalb eines Reaktors	Abbildung 4.3
$d_p(t, x)$	Durchmesser der Pore zum Zeitpunkt $t$ am Ort $x$	Abbildung 4.3
$\Omega(t)$	explizit zeitabhängiges Gebiet	Abbildung 4.3
$\Omega_0$	$= \Omega(t = 0)$	Abbildung 4.3
$\Gamma_{\text{fest}}$	zeitlich unveränderlicher Rand des Gasphasengebietes	Abbildung 4.3
$\Gamma(t)$	freier Rand des Gasphasengebietes $\Omega(t)$	Abbildung 4.3
$s(t, x)$	Höhe der Schicht des abgeschiedenen Kohlenstoffs	Abbildung 4.3
$j_{d,i}(t, x)$	diffusiver Strom der Spezies $i$	(4.12)
$Q(t, x)$	Querschnittsfläche innerhalb einer zylinderförmigen Pore	(4.13)
$D_i^{\text{bin}}$	binärer Diffusionskoeffizient zwischen Methan und der Spezies $i$	(4.15)
$D_i^K(t, x)$	Knudsen-Diffusionskoeffizient	(4.15)
$D_i(t, x)$	effektiver Diffusionskoeffizient	(4.15)
$M_i$	Molmasse von Spezies $i$	(4.16)
$\Lambda$	Kollisionsintegral	(4.16)
$\sigma_i$	Stoßquerschnitt der Spezies $i$ mit Methan	(4.16)
$p_{\text{ges}}$	Gesamtdruck	(4.16)
$M_{c_\infty}$	Molmasse des abgeschiedenen Kohlenstoffs	(4.21)
$\rho_{c_\infty}$	Dichte des abgeschiedenen Kohlenstoffs	(4.21)
$\alpha(t, x)$	Winkel der Krümmung der lokalen Substratoberfläche	(4.22)
$p$	Partialdruck von Methan	(4.38)
$\Omega_{\text{außen}}$	Gebiet außerhalb der Poren innerhalb eines CVI-Reaktors	(4.39)
$\Omega_j$	Gebiet der Gasphase innerhalb Pore Nr $j$	(4.39)
$x_j^s$	Position der Pore $j$ innerhalb des Substrates	(4.39)
$N_P$	Anzahl der Poren innerhalb eines Substrates	(4.39)
$\mathbf{c}_a(t, x)$	Vektor der volumenbezogenen Konzentrationen der einzelnen Gasphasenspezies im Außenbereich	(4.40)
$v$	Konvektionsgeschwindigkeit	(4.40)
$\mathcal{V}_h$	äquidistantes Ortsgitter innerhalb einer Pore	(5.1)
$h$	Ortsinkrement innerhalb der Poren	(5.2)
$N$	Anzahl der Ortsintervalle	(5.2)
$\mathcal{W}_\tau$	äquidistantes Zeitgitter	(5.3)
$\tau$	Zeitinkrement	(5.4)
$M$	Anzahl der Zeitintervalle	(5.4)
$\mathcal{U}_{\tau,h}$	diskrete Produktmenge aus äquidistantem Zeit- und Raumgitter innerhalb einer Pore	(5.6)
$h_a$	Ortsinkrement im Außenbereich	(5.20)
$N_a$	Anzahl der Ortsintervalle im Außenbereich	(5.20)
$\mathcal{V}_{a,h_a}$	äquidistantes Ortsgitter im Außenbereich	(5.20)
$\mathcal{U}_{\tau,h_a}^a$	diskrete Produktmenge im Außenbereich	(5.22)



# Literaturverzeichnis

- [1] M. Allendorf, C. F. Melius. Theoretical study of the thermochemistry of molecules in the Si-C-Cl-H system. *American Chemical Society*, **97**, 720–728 (1993).
- [2] M. D. Allendorf, R. J. Kee. A model of silicon carbide chemical vapor deposition. *Journal of the Electrochemical Society*, **138**(3), 841–852 (1991).
- [3] M. D. Allendorf, T. H. Osterheld. Modeling the gas-phase chemistry of silicon carbide formation. *Proc. Mat. Res. Soc. Symp.*, **363**, 39–44 (1995).
- [4] D. Anderson, G. McFadden, A. Wheeler. A phase-field model of solidification with convection. *Physica D*, **135**, 175–194 (2000).
- [5] H. Andrä. Parameteridentifikation der Geschwindigkeitskonstanten bei der Pyrokohlenstoffabscheidung. Vortrag Workshop SFB 551, Bad Herrenalb (1998).
- [6] H. Andrä, E. Schnack. Modellierung der chemischen Gasphaseninfiltration von Pyrokohlenstoff. Forschungsbericht SFB 551 – 1998 bis 2000 (2000).
- [7] H. Andrä, T.-A. Langhoff, E. Schnack, K. Hüttinger. The role of back-mixing in the decomposition of methane. *Fuel*, **80**(9), 1273–1277 (2001).
- [8] J. Antes, Z. Hu, W. Zhang, K. J. Hüttinger. Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon. *Carbon*, **37**(12), 2031–2040 (1999).
- [9] A. N. Antontsev, K.-H. Hoffmann, A. M. Khludnev (editors). *Free Boundary Problems in Continuum Mechanics*, volume 106 of *ISMN: International Series of Numerical Mathematical*. Birkhäuser Verlag (1992).
- [10] J. Appel, H. Bockhorn, M. Frenklach. Kinetic modelling of soot formation with detailed chemistry and physics: Laminar premixed flames of C<sub>2</sub> hydrocarbons. *Combustion and Flame*, **121**, 122–136 (2000).
- [11] P. W. Atkins. *Physical Chemistry*. Oxford University Press (1998).
- [12] K.-J. Bathe. *Finite-Elemente-Methoden*. Springer, Heidelberg (2002).
- [13] R. Baxter, R. Rawlings, N. Iwashita, Y. Sawada. Effect of chemical vapor infiltration on erosion and thermal properties of porous carbon/carbon composite thermal insulation. *Carbon*, **38**, 441–449 (2000).
- [14] A. Becker, Z. Hu, K. J. Hüttinger. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrolytic carbon from methane. *Journal de Physique - Colloques*, **9**(Pr 8), 41–47 (1999).
- [15] A. Becker, Z. Hu, K. J. Hüttinger. A hydrogen inhibition model of carbon deposition from light hydrocarbons. *Fuel*, **79**(13), 1573–1580 (2000).
- [16] A. Becker, K. J. Hüttinger. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon – V. influence of reactor volume / deposition surface area ratio. *Carbon*, **36**(3), 225–232 (1998).

- [17] A. Becker, K. J. Hüttinger. Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon – II. pyrocarbon deposition from ethylene, acetylene and 1,3-butadiene in the low temperature regime. *Carbon*, **36**(3), 177–200 (1998).
- [18] A. Becker, K. J. Hüttinger. Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon – III. pyrocarbon deposition from propylene and benzene in the low temperature regime. *Carbon*, **36**(3), 201–212 (1998).
- [19] A. Becker, K. J. Hüttinger. Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon – IV. pyrocarbon deposition from methane in the low temperature regime. *Carbon*, **36**(3), 213–224 (1998).
- [20] F. Behrendt, O. Deutschmann, B. Ruf, J. Warnatz. Numerical study of apparent activation energies of diamond growth rates in hot filament chemical vapor deposition systems. *Journal of Vacuum Science Technologies – Section A*, **14**(3), 1604–1607 (1996).
- [21] W. Benzinger, A. Becker, K. J. Hüttinger. Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon – I. fundamentals of kinetics and chemical reaction engineering. *Carbon*, **34**(8), 957–966 (1996).
- [22] W. Benzinger, K. J. Hüttinger. Chemical vapour infiltration of pyrocarbon: I. some kinetic considerations. *Carbon*, **34**(12), 1465–1472 (1996).
- [23] W. Benzinger, K. J. Hüttinger. Chemical vapor infiltration of pyrocarbon – II. the influence of increasing methane partial pressure at constant total pressure on infiltration rate and degree of pore filling. *Carbon*, **36**(7-8), 1033–1042 (1998).
- [24] W. Benzinger, K. J. Hüttinger. Chemistry and kinetics of chemical vapor infiltration of pyrocarbon – IV. investigation of methane/ hydrogen mixtures. *Carbon*, **37**(6), 931–940 (1999).
- [25] W. Benzinger, K. J. Hüttinger. Chemistry and kinetics of chemical vapor infiltration of pyrocarbon – V. infiltration of carbon fiber felt. *Carbon*, **37**(6), 941–946 (1999).
- [26] W. Benzinger, K. J. Hüttinger. Chemistry and kinetics of chemical vapour infiltration of pyrocarbon – VI. mechanical and structural properties of infiltrated carbon fiber felt. *Carbon*, **37**(8), 1311–1322 (1999).
- [27] W. Benzinger, K. J. Hüttinger. Review - chemical vapor infiltration of pyrocarbon – III. the influence of increasing methane partial pressure at increasing total pressure on infiltration rate and degree of pore filling. *Carbon*, **37**(2), 181–194 (1999).
- [28] W. Benzinger, K. J. Hüttinger. The role of the pore surface area/pore volume ratio in chemical vapor infiltration. *Journal de Physique - Colloques*, **9**(8), Pr73– (1999).
- [29] S. Bertrand, J. F. Lavaud, R. E. Hadi, G. Vignoles, R. Pailler. The thermal gradient–pulse flow CVI process: a new chemical vapor infiltration technique for the densification of fibre. *Journal of the European Ceramic Society*, **18**, 857–870 (1998).
- [30] T. M. Besmann, B. W. Sheldon, T. S. M. III, M. D. Kaster. Depletion effects of silicon carbide deposition from methyltrichlorosilane. *Journal of the American Ceramic Society*, **75**(10), 2899–2903 (1992).
- [31] M. Böhm, J. Deviny, F. Jahani, G. Rosen. On a moving-boundary system modeling corrosion in sewer pipes. *Applied Mathematics and Computations*, **92**, 247–269 (1994).
- [32] M. Böhm, J. S. Deviny, F. Jahani, F. B. Mansfeld, I. G. Rosen, C. Wang. A moving boundary diffusion model for the corrosion of concrete wastewater systems: simulation and experimental validation. *Proceedings of the American Control Conference, San Diego California*, pages 1739–1743 (1999).

- [33] N. Birakayala, E. A. Evans. A reduced reaction model for carbon CVD/CVI processes. *Carbon*, **40**(5), 675–863 (2002).
- [34] K. B. Bischoff. Accuracy of the pseudo steady state approximations for moving boundary diffusion problems. *Chemical Engineering Science*, **18**, 711–713 (1963).
- [35] T. Blasenbrey, U. Maas. ILDMs of higher hydrocarbons and the hierarchy of chemical kinetics. *Combustion Institute*, **28** (2000).
- [36] H. Bockhorn persönliche Mitteilungen.
- [37] H. Bockhorn. *Soot formation in combustion: mechanisms and models*. Springer Verlag (1994).
- [38] H. Bockhorn. Soot formation and oxidation. In C. Vovelle (editor), *Pollutants formation from combustion*, pages 205–. Kluwer Academic Publisher (2000).
- [39] C. A. Brebbia, J. C. F. Telles, L. C. Wrobel. *Boundary element techniques. Theory and applications in engineering*. Springer Verlag (1984).
- [40] M. Brüggert, Z. Hu, K. J. Hüttinger. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon – VI. influence of temperature using methane as a carbon source. *Carbon*, **37**(12), 2021–2030 (1999).
- [41] G. Caginalp. An analysis of a phase field model for a free boundary. *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, **92**, 205–245 (1986).
- [42] G. Caginalp, X. Chen. Convergence of the phase field model to its sharp interace limits. *European Journal of Applied Mathematics*, **9**, 417–455 (1998).
- [43] C. Cercignani, R. Illner, M. Pulvirenti. *The mathematical theory of dilute gases*, volume 106 of *Applied mathematical sciences*. Springer (1994).
- [44] J. M. Chadam, H. Rasmussen (editors). *Emerging applications in free boundary problems*, volume 280 of *Pitman Reserach Notes in Mathematics Series*. Longman Scientific & Technical (1993).
- [45] J. M. Chadam, H. Rasmussen (editors). *Free boundary problems in fluid flow with applications*, volume 282 of *Pitman Reserach Notes in Mathematics Series*. Longman Scientific & Technical (1993).
- [46] J. M. Chadam, H. Rasmussen (editors). *Free boundary problems involving solids*, volume 281 of *Pitman Reserach Notes in Mathematics Series*. Longman Scientific & Technical (1993).
- [47] H.-C. Chang, D. Gottlieb, M. Marion, B. W. Sheldon. Mathematical analysis and optimization of infiltration processes. *Journal of Scientific Computing*, **13**(3), 303–321 (1998).
- [48] H.-C. Chang, T. F. Morse, B. W. Sheldon. Minimizing infiltration times during isothermal chemical vapor infiltration with methyltrichlorosilane. *Journal of the American Ceramic Society*, **80**(7), 1805–1811 (1997).
- [49] S. Chapman, T. G. Cowling. *The Mathematical theory of non-uniform gases*. Cambridge University Press (1970).
- [50] C.-J. Chen, M. H. Back, R. A. Back. The thermal decomposition of methane. I. kinetics of the primary decomposition to  $C_2H_6 + H_2$ ; rate constant for the homogeneous unimolecular dissociation of methane and its pressure dependence. *Canadian Journal of Chemistry*, **53**, 3580–3590 (1975).
- [51] C.-J. Chen, M. H. Back, R. A. Back. Mechanism of the thermal decomposition of methane. In *Industrial and Laboratory Pyrolysis*, volume 32 of *American Chemical Society Symposium Series*, pages 1–16 (1976).

- [52] C.-J. Chen, M. H. Back, R. A. Back. The thermal decomposition of methane. II. secondary reactions, autocatalysis and carbon formation; non-arrhenius behaviour in the reaction of  $\text{CH}_3$  with ethane. *Canadian Journal of Chemistry*, **54**, 3175–3184 (1976).
- [53] X. Chen, A. Friedman. A free boundary problem arising in a model of wound healing. *SIAM Journal of Mathematical Analysis*, **32**(4), 778–800 (2000).
- [54] G.-Y. Chung, B. J. McCoy. Modelling of chemical vapor infiltration for ceramic composites reinforced with layered, woven fabrics. *Journal of the American Ceramic Society*, **74**, 746–751 (1991).
- [55] G. Y. Chung, B. J. McCoy, J. M. Smith, D. E. Cagliostro,, M. Carswell. Chemical vapor infiltration: modelling solid matrix deposition in ceramic-ceramic composites. *Chemical Engineering Science*, **46**(3), 723–733 (1991).
- [56] P. G. Ciarlet, J. L. Lions (editors). *Finite Difference Methods*, volume 1 of *Handbook of Numerical Analysis*. North-Holland (1990).
- [57] J. B. Collins, H. Levine. Diffuse interface model of diffusion-limited crystal growth. *Physica Review B*, **31**(9), 6119–6122 (1985).
- [58] M. E. Coltrin, R. J. Kee, G. H. Evans. A mathematical model of the fluid mechanics and gas-phase chemistry in a rotating-disk chemical vapor deposition reactor. *Journal of the Electrochemical Society*, **136**(3), 819– (1989).
- [59] M. E. Coltrin, R. J. Kee, J. A. Miller. A mathematical model of the coupled fluid mechanics and chemical kinetics in a chemical vapor deposition reactor. *Journal of the Electrochemical Society*, **131**(2), 425–434 (1984).
- [60] M. E. Coltrin, R. J. Kee, J. A. Miller. A mathematical model of silicon chemical vapor deposition. *Journal of the Electrochemical Society*, **133**(6), 1206–1213 (1986).
- [61] R. Courant, K. Friedrichs, H. Lewy. Über die partiellen differenzgleichungen der mathematischen physik. *Mathematische Annalen*, **100**, 32–74 (1928).
- [62] J. Crank. *Free and moving boundary problems*. Oxford University Press (1984).
- [63] A. M. Dean. Detailed kinetic modelling of autocatalysis in methane pyrolysis. *Journal of Physical Chemistry*, **94**, 1432–1439 (1990).
- [64] J. P. Dekker, P. J. van der Put, H. J. Veringa,, J. Schoonman. Chemical vapor infiltration of  $\text{TiB}_2$  and  $\text{TiN}$  in porous  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Journal of the European Ceramic Society*, **14**, 245–255 (1994).
- [65] P. Delhaes. Carbon vapor deposition and infiltration processes of carbon materials. *Carbon*, **40**(5), 641–657 (2002).
- [66] A. Ditkowski, D. Gottlieb, B. W. Sheldon. On the mathematical analysis and optimization of chemical vapor infiltration in materials science. *Mathematical Modelling and Numerical Analysis*, **34**(2), 337–351 (2000).
- [67] A. Ditkowski, D. Gottlieb, B. W. Sheldon. Optimization of chemical vapor infiltration with simultaneous powder formation. *Journal of Materials Research*, **15**(12), 2695–2705 (2000).
- [68] G. L. Dong, K. J. Hüttinger. Consideration of reaction mechanisms leading to pyrolytic carbon of different textures. *Carbon*, **40**, 2515–2528 (2002).
- [69] J. Dongarra, A. Lumsdaine, R. Pozo,, K. A. Remington. <http://math.nist.gov/iml++>
- [70] B. Eisenberg, H. Bliss. Kinetics of methane pyrolysis. *Chemical Engineering progress, Symposium Series*, **63**, 3–17 (1967).

- [71] A. Ern, V. Giovangigli, M. D. Smooke. Numerical study of a three-dimensional chemical vapor deposition reactor with detailed chemistry. *Journal of Computational Physics*, **126**, 21–39 (1996).
- [72] A. Ern, V. Giovangigli, M. D. Smooke. Detailed modeling of three-dimensional chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, **180**, 670–679 (1997).
- [73] G. Evans, R. Greif. A two-dimensional model of the chemical vapor deposition of silicon nitride in a low-pressure hot-wall reactor including multicomponent diffusion. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **37**(10), 1535–1543 (1994).
- [74] R. Eymard, T. Gallouet, R. Herbin. Finite volume methods. In P. G. Ciarlet, J. L. Lions (editors), *Handbook of Numerical Analysis, Volume VII, Techniques of Scientific Computing (Part 3)*, pages 713–1020. North-Holland, Amsterdam (2000).
- [75] M. Frenklach, H. Wang. Detailed mechanism and modelling of soot particle formation. In *Soot formation in Combustion*, pages 162–192 (1994).
- [76] A. Friedman, F. Reitich. Analysis of a mathematical model for the growth of tumors. *Journal of Mathematical Biology*, **38**, 262–284 (1999).
- [77] A. Friedman, F. Reitich. Symmetry-breaking bifurcations of analytic solutions to free boundary problems: an application to a model of tumor growth. *Transactions of the American Mathematical Society*, **353**(4), 1587–1634 (2000).
- [78] I. Golecki, R. C. Morris, D. Narasimhan, N. Clements. Rapid densification of porous carbon-carbon composites by thermal-gradient chemical vapor infiltration. *Applied Physics Letters*, **66**(18), 2334–2336 (1995).
- [79] D. Gupta, J. W. Evans. A mathematical model for chemical vapor infiltration with microwave heating and external cooling. *Journal of Materials Research*, **6**(4), 810–818 (1991).
- [80] S. M. Gupte, J. A. Tsamopoulos. Forced-flow chemical vapor infiltration of porous ceramic materials. *Journal of the Electrochemical Society*, **137**(11), 3675–3677 (1990).
- [81] V. Hopfe, H. Mosebach, M. Ehrhard, M. Meyer. In-situ FTIR emission spectroscopy in a technical environment: chemical vapour infiltration of SiC composites. *Journal of Molecular Structure*, **347**, 331–342 (1995).
- [82] X. Hou, H. Li, Y. Chen, K. Li. Modeling of chemical vapor infiltration process for fabrication of carbon-carbon composites by finite difference methods. *Carbon*, **37**, 669–677 (1999).
- [83] K. J. Hüttinger persönliche Mitteilungen.
- [84] K. J. Hüttinger. Chemical vapor deposition in hot wall reactors – the interaction between homogeneous gas-phase and heterogeneous surface reactions. *Advanced Materials – CVD*, **10**(4), 151–158 (1998).
- [85] Z. Hu, K. J. Hüttinger. Chemical vapor infiltration of carbon – revised. part II: experimental results. *Carbon*, **39**(7), 1023–1032 (2001).
- [86] Z. Hu, K. J. Hüttinger. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon – VIII. carbon deposition from methane at low pressures. *Carbon*, **39**(3), 433–442 (2001).
- [87] Z. J. Hu persönliche Mitteilungen.
- [88] Z. J. Hu, K. J. Hüttinger. Mechanisms of carbon deposition – a kinetic approach. *Carbon*, **40**, 624–627 (2002).
- [89] K. F. Jensen, D. B. Graves. Modeling and analysis of low pressure CVD reactors. *Journal of the Electrochemical Society*, **130**(9), 1950–1957 (1983).

- [90] S. Jin, X. Wang. Robust numerical simulation of porosity evolution in chemical vapor infiltration II: two dimensional anisotropic fronts. *Journal of Computational Physics*, **179**, 557–577 (2002).
- [91] S. Jin, X. Wang. Robust numerical simulation of porosity evolution in chemical vapor infiltration III: three space dimensions. *Journal of Computational Physics*, **186**, 582–595 (2003).
- [92] S. Jin, X. Wang, T. L. Starr. A model for front evolution with nonlocal growth rate. *Journal of Materials Research*, **14**(10), 3829–3232 (1999).
- [93] S. Jin, X. Wang, T. Starr., X. Chen. Robust numerical simulation of porosity evolution in chemical vapor infiltration I: Two space dimensions. *Journal of Computational Physics*, **162**, 467–482 (2000).
- [94] J. Kaiyu, L. Hejun, W. Minjie. The numerical simulation of thermal-gradient cvf process on positive pressure condition. *Materials Letters*, **54**, 419–423 (2002).
- [95] M. Kawase, Y. Ikuta, T. Tago, T. Masuda,, K. Hashimoto. Modelling of a thermal-gradient chemical vapor infiltration process for production of silicon carbide whisker/alumina composite. *Chemical Engineering Science*, **49**(24A), 4861–4870 (1994).
- [96] M. Kawase, T. Tao, M. Kurosawa, H. Utsumi,, K. Hashimoto. Chemical vapor infiltration and deposition to produce a silicon carbide-carbon functionally gradient material. *Chemical Engineering Science*, **54**, 3327–3334 (1999).
- [97] R. V. Keer, C. A. Brebbia (editors). *Moving boundaries IV: computational modeling of free and moving boundary problems*. Wessex Institute of Technology, WIT Press Southampton (1997).
- [98] S. J. Kima, R. Abeyaratne. On the effect of the heat generated during a stress-induced thermoelastic phase transformation. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, **7**(3), 311–332 (1995).
- [99] C. Kleijn. Computational modeling of transport phenomena and detailed chemistry in chemical vapor deposition - a benchmark solution. *Thin Solid Films*, **365**(2), 294–306 (2000).
- [100] C. R. Kleijn, K. J. Kuijlaars, M. Okkerse, H. van Santen,, H. E. A. van den Akker. Some recent developments in chemical vapor deposition process and equipment modeling. *Journal Physique IV France*, **9**(Pr 8), 117–132 (1999).
- [101] O. Klein. Existence and approximation of solutions to an anisotropic phase field system for the kinetics of phase transitions. *Interfaces and Free Boundaries*, **4**, 47–70 (2002).
- [102] P. Knabner, L. Angermann. *Numerik partieller Differentialgleichungen*. Springer Verlag (2000).
- [103] G. Lamé, B. P. Clapeyron. Mémoire sur la solidification par refroidissement d’un globe solide. *Ann. Chem. Phys.*, **47**, 250–256 (1831).
- [104] H. G. Landau. Heat conduction in a melting solid. *Quarterly of Applied Mathematics*, **8**, 81–94 (1950).
- [105] T.-A. Langhoff, H. Andrä, E. Schnack. About modelling chemical vapour infiltration of pyrocarbon. *Proceedings of Applied Mathematics and Mechanics*, **1**(1), 367–368 (2001).
- [106] T.-A. Langhoff, E. Schnack. Modelling chemical vapour infiltration of pyrolytic carbon. In H. A. Mang, F. G. Rammerstorfer, J. Eberhardsteiner (editors), *Proceedings of the Fifth World Congress on Computational Mechanics*. Vienna University of Technology (2002). online verfügbar unter <http://wccm.tuwien.ac.at/publications/Papers/fp80145.pdf>.
- [107] T.-A. Langhoff, E. Schnack. Modelling chemical vapour infiltration of pyrocarbon as moving boundary problem. *submitted to Chemical Engineering Science* (2003).
- [108] T.-A. Langhoff, E. Schnack. Modelling chemical vapour infiltration of pyrocarbon as moving boundary problem. IMF Preprint 2003-1 (2003). Institut für Technische Mechanik, Universität Karlsruhe (TH).

- [109] T.-A. Langhoff, E. Schnack. Modelling chemical vapour infiltration of pyrolytic carbon. In W. Wendland, M. Effendiev (editors), *Lecture Notes in Applied and Computational Mechanics*, volume 12, pages 149–154. Springer (2003).
- [110] A. Ledermann, U. Weber, C. Mukherjee, B. Schroeder. Influence of gas supply and filament geometry on the large-area deposition of amorphous silicon by hot-wire CVD. *Thin Solid Films*, **395**(1-2), 61–65 (2001).
- [111] H.-J. Li, X.-H. Hou, Y.-X. Chen. Densification of unidirectional carbon-carbon composites by isothermal chemical vapor infiltration. *Carbon*, **38**, 423–427 (2000).
- [112] U. Maas. Efficient calculation of intrinsic low-dimensional manifolds for the simplification of chemical kinetics. *Computing and Visualization in Science*, **1**(2), 69–82 (1997).
- [113] P. McAllister, E. E. Wolf. Modelling of chemical vapor infiltration of carbon in porous carbon substrates. *Carbon*, **29**(3), 387–396 (1991).
- [114] A. M. Meirmanov. *The Stefan problem*, volume 3 of *De Gruyter expositions in mathematics*. de Gruyter (1992).
- [115] W. Merz, P. Rybka. A free boundary problem describing reaction–diffusion problems in chemical vapor infiltration of pyrolytic carbon. Technical Report Preprint 103, Institut für Angewandte Mathematik I, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (2002).
- [116] M. Frenklach, T. Bowman, G. Smith, B. Gardiner. GRI-mech Gas Research Institute, [www.me.berkeley.edu/gri\\_mech](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech).
- [117] S. Middleman. The interaction of chemical kinetics and diffusion in the dynamics of chemical vapor infiltration. *Journal of Materials Research*, **4**(6), 1515–1524 (1989).
- [118] V. Midha, D. J. Economou. A two-dimensional model of chemical vapor infiltration with radio-frequency heating. II. strategies to achieve complete densification. *Journal of the Electrochemical Society*, **145**(10), 3569–3580 (1998).
- [119] V. Midha, D. J. Economou. A two-dimensional model of chemical vapor infiltration with radio frequency heating. *Journal of the Electrochemical Society*, **144**(11), 4062–4071 (1997).
- [120] I. Müller, T. Ruggeri. *Extended thermodynamics*, volume 37 of *Springer tracts in natural philosophy*. Springer (1993).
- [121] J. I. Morell, D. J. Economou, N. R. Amundson. A mathematical model for chemical vapor infiltration with volume heating. *Journal of the Electrochemical Society*, **139**(1), 328–336 (1992).
- [122] J. I. Morell, D. J. Economou, N. R. Amundson. Pulsed-power volume-heating chemical vapor infiltration. *Journal of Materials Research*, **7**(9), 2447–2456 (1992).
- [123] J. I. Morell, D. J. Economou, N. R. Amundson. Chemical vapor infiltration of SiC with microwave heating. *Journal of Materials Research*, **8**(5), 1057–1067 (1993).
- [124] E. A. Moyano, A. F. Scarpettini. Numerical stability study and error estimation for two implicit schemes in a moving boundary problem. *Numerical Methods in Partial Differential Equations*, **16**, 42–61 (2000).
- [125] R. R. Naslain, R. Pailler, X. Bourrat, S. Bertrand, F. Heurtevent, P. Dupel, F. Lamouroux. Synthesis of highly tailored ceramic matrix composites by pressure-pulsed CVI. *Solid State Ionics*, **141–142**, 541–548 (2001).
- [126] J. Y. Ofori, S. V. Sotirchos. Dynamic convection-driven thermal gradient vapor infiltration. *Journal of Materials Research*, **11**(10), 2541–2555 (1996).

- [127] J. Y. Ofori, S. V. Sotirchos. Structural model effects on the predictions of chemical vapor infiltration models. *Journal of the Electrochemical Society*, **143**(6), 1962–1973 (1996).
- [128] B. J. Oh, Y. L. Lee, D. J. Choi, G. W. Hong, J. Y. Park,, W. J. Kim. Fabrication of carbon/silicon carbide composites by isothermal chemical vapor infiltration, using the in situ whisker-growing and matrix-filling process. *Journal of The American Ceramic Society*, **84**(1), 245–247 (2001).
- [129] Y. Ohzawa, K. Nakane, V. Gupta,, T. Nakajima. Preparation of SiC-based cellular substrate by pressure-pulsed chemical vapor infiltration into honeycomb-shaped paper preforms. *Journal of Materials Science*, **37**, 2413–2419 (2002).
- [130] J. M. Ortega, W. C. Rheinboldt. *Iterative Solutions of nonlinear Equations in several variables*. Academic Press (1970).
- [131] S. Osher, J. A. Sethian. Fronts propagating with curvature-dependent speed: Algorithms based on hamilton-jacobi formulations. *Journal of Computational Physics* (1988).
- [132] H. B. Palmer, J. Lahaye, K. C. Hou. On the kinetics and mechanism of the thermal decomposition of methane in a flow system. *The Journal of Physical Chemistry*, **72**(1), 348–353 (1968).
- [133] G. D. Papasouliotis, S. V. Sotirchos. Heterogeneous kinetics of the chemical vappor deposition of silicon carbide from methyltrichlorosilane. *Proc. Mat. Res. Soc. Symp.*, **334**, 111–116 (1994).
- [134] G. D. Papasouliotis, S. V. Sotirchos. On the homogeneous chemistry of the thermal decomposition of methyltrichlorosilane. *Journal of the Electrochemical Society*, **141**(6), 1599–1610 (1994).
- [135] V. D. Pauw, B. Reznik, S. Kalhöfer, D. Gerthsen, Z. J. Hu,, K. J. Hüttinger. Texture and nanostructure of pyrocarbon layers deposited on planar substrates in a hot-wall reactor. *Carbon*, **41**(1), 71–78 (2003).
- [136] R. Pozo. <http://math.nist.gov/mv++>
- [137] R. Pozo, K. A. Remington, A. Lumsdaine. <http://math.nist.gov/sparselib++>
- [138] K. J. Probst, T. M. Besmann, J. C. McLaughlin, T. J. Anderson,, T. L. Starr. Development of a scaled-up chemical vapor infiltration system for tubular geometries. *Materials at High Temperatures*, **16**(4), 201–205 (1999).
- [139] D. W. Quinn, M. E. Oxley, D. C. Vosika. The boundary element method applied to a moving free boundary problem. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, **46**(8), 1335–1346 (1999).
- [140] B. Reznik, D. Gerthsen, W. Zhang,, K. J. Hüttinger. Texture changes in the matrix of an infiltrated carbon fiber felt studied by polarized light microscopy and selected area electron diffraction. *Carbon*, **41**(2), 376–379 (2003).
- [141] B. Reznik, K. J. Hüttinger. On the terminology for pyrolytic carbon. *Carbon*, **40**(4), 621–624 (2002).
- [142] W. C. Rheinboldt. *Methods for solving systesms of nonlinear equations*. CBMS-NSF regional conference series in applied mathematics. SIAM, Philidelphia, second edition (1998).
- [143] Y. G. Roman, H. J. M. de Croon, R. Metselaar. Analysis of the isothermal forced flow chemical vapour infiltration process. part II: Experimental study. *Journal of European Ceramic Society*, **15**(9), 887 – 898 (1995).
- [144] Y. G. Roman, J. F. A. K. Kotte, H. J. M. de Croon. Analysis for the isothermal forced flow chemical vapour infiltration process. part I: Theoretical aspects. *Journal of the European Ceramic Society*, **15**(9), 875–886 (1995).



- [145] J. M. Roscoe, M. J. Thompson. Thermal decomposition of methane: Autocatalysis. *International Journal of Chemical Kinetics*, **17**, 967–990 (1985).
- [146] L. Rubinstein. The Stefan problem: Comments on its present state. *Journal of the Institute of Mathematics and Applications*, **24**, 259–277 (1979).
- [147] L. I. Rubinstein. *The Stefan problem*, volume 27 of *Translations of Mathematical Monographs*. American Mathematical Society (1971).
- [148] L. Rutz persönliche Mitteilungen.
- [149] Y. Saad. *Iterative methods for sparse linear systems*. The PWS Series in Computer Science. PWS Publishing company (1996).
- [150] Y. Saad, M. H. Schultz. GMRES: A generalized minimal residual algorithm for solving nonsymmetric linear systems. *SIAM Journal of Scientific Computing*, **7**, 856–869 (1986).
- [151] G. G. Sackett. An implicit free boundary problem for the heat equation. *SIAM Journal of Numerical Analysis*, **8**, 80–96 (1971).
- [152] R. M. Sadri, J. M. Floryan. Accurate evaluation of the loss coefficient and the entrance length of the inlet region of a channel. *Journal of Fluids Engineering*, **124**, 685–693 (2002).
- [153] G. Salinger, J. Shadid, S. Hutchinson, G. Hennigen, K. Devine, H. K. Moffat. Analysis of gallium arsenide deposition in a horizontal chemical vapor deposition reactor using massively parallel computations. *Journal of Crystal Growth*, **203**, 516–533 (1999).
- [154] V. Sampath, S. Palanki. Optimization of isothermal-isobaric chemical vapor infiltration. *Computers and Chemical Engineering*, **22**(2), S773–S776 (1998).
- [155] B. Sarler, C. A. Brebbia (editors). *Moving boundaries VI: computational modeling of free and moving boundary problems*. Wessex Institute of Technology, WIT Press Southampton (2001).
- [156] G. Schoch. Abschätzung binärer Diffusionskoeffizienten unter Verwendung von Literaturdaten. *Private Mitteilungen*, (2000).
- [157] J. A. Sethian. *Level Set Methods and Fast Marching Methods*. Cambridge University Press (1999).
- [158] B. W. Sheldon, T. M. Besmann. Reaction and diffusion kinetics during the initial stages of isothermal chemical vapor infiltration. *Journal of the American Ceramic Society*, **74**(12), 3046–3053 (1991).
- [159] Y. Shigeno, J. W. Evans, I. Yoh. Structural changes of micropores in carbons by chemical vapor infiltration. *Ceramics International*, **21**, 445–449 (1995).
- [160] S. V. Sotirchos. Dynamic modeling of chemical vapor infiltration. *AIChE Journal*, **37**(9), 1365–1378 (1991).
- [161] J. Stefan. Über die Diffusion von Säuren und Basen gegen einander. *Sitzungsberichte der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Classe der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften*, **98**, 616–634 (1889).
- [162] J. Stefan. Über die Theorie der Eisbildung insbesondere über die Eisbildung im Polarmeer. *Sitzungsberichte der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Classe der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften*, **98**, 965–983 (1889).
- [163] J. Stefan. Über die Verdampfung und die Auflösung als Vorgänge der Diffusion. *Sitzungsberichte der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Classe der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften*, **98**, 1418–1442 (1889).
- [164] J. Stefan. Über einige Probleme der Theorie der Wärmeleitung. *Sitzungsberichte der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Classe der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften*, **98**, 473–484 (1889).

- [165] J. Stefan. Über die Theorie der Eisbildung. *Monatshefte für Mathematik und Physik*, **1**, 1–6 (1890).
- [166] J. Stefan. Über die Theorie der Eisbildung insbesondere über die Eisbildung im Polarmeer. *Ann. Chem. Phys.*, **42**, 269–286 (1891).
- [167] V. Stoilov, O. Iliev, A. Bhattaharyya. A moving boundary finite element method-based numerical approach for the solution of one-dimensional problems in shape memory alloys. *Computer methods in applied mechanics and engineering*, **190**, 1741–1762 (2000).
- [168] T. Tago, M. Kawase, Y. Ikuta, K. Hashimoto. Numerical simulation of the thermal-gradient chemical vapor infiltration process for production of fiber-reinforced ceramic composite. *Chemical Engineering Science*, **56**(6), 2161–2170 (2001).
- [169] N.-H. Tai, T.-W. Chou, C.-C. M. Ma. Effects of deposition mechanisms in the modeling of forced-flow/temperature-gradient chemical vapor infiltration. *Journal of the American Ceramic Society*, **77**(3), 849–851 (1994).
- [170] D. A. Tarzia. A bibliography on moving-free boundary problems for the heat equation. *MAT – Serie A*, **2** (2000).
- [171] P. A. Tesner. Kinetics of pyrolytic carbon. *Chemistry and Physics of Carbon*, **19**, 65–161 (1984).
- [172] M. Teubner, J. Antes, Z. Hu, K. J. Hüttinger. The role of the substrate surface area/reactor volume ratio in chemistry and kinetics of chemical vapor deposition. *Journal de Physique*, **9**(Pr 8), 79– (1999).
- [173] M. Teubner, Z. Hu, K. J. Hüttinger. Chemical vapour deposition in hot-wall reactors: The role of the ratio of substrate surface area to reactor volume. *High Temperatures - High Pressures*, **32**(6), 725–736 (2000).
- [174] J. W. Thomas. *Numerical partial differential equations : finite difference methods*, volume 22 of *Texts in applied mathematics*. Springer Verlag (1995).
- [175] V. Thomee. Finite difference methods for linear parabolic equations. In P. G. Ciarlet, J. L. Lions (editors), *Handbook of Numerical Analysis, Volume I, Finite Difference Methods (Part 1)*, pages 5–196. North-Holland, Amsterdam (1990).
- [176] B. S. Tilley, G. A. Kriegsmann. Microwave-enhanced chemical vapour infiltration: a sharp interface model. *Journal of Engineering Mathematics*, **41**, 33–54 (2001).
- [177] S. P. U. Maas. Simplifying chemical kinetics: intrinsic low-dimensional manifolds in combustion space. *Combustion and Flame*, **88**, 239–264 (1992).
- [178] R. L. T. und O. C. Zienkiewicz. *The Finite Element Method*, volume I - III. Butterworth Heinemann, London (2000).
- [179] S. Vaidyaraman, W. J. Lackey, P. K. Agrawal, G. B. Freeman. Forced flow-thermal gradient chemical vapor infiltration (FCVI) for fabrication of carbon/carbon. *Carbon*, **33**(9), 1211–1215 (1995).
- [180] S. Vaidyaraman, W. J. Lackey, G. B. Freeman, P. K. Agrawal, M. D. Langman. Fabrication of carbon-carbon composites by forced flow-thermal gradient chemical vapor infiltration. *Journal of Materials Research*, **10**(6), 1469–1477 (1995).
- [181] G. L. Vignoles, C. Deschamps, N. Reuge. Interaction between a reactive preform and the surrounding gas-phase during CVI. *Journal de Physique IV France*, **10**(Pr 2), 9–17 (2000).
- [182] J. S. Vrentas, C. M. Vrentas. Transport effects in low-pressure chemical vapor deposition reactors. *Chemical Engineering Science*, **43**(7), 1437–1455 (1988).

- [183] G. Wahl, M. Pulver, W. Decker, L. Klippe. CVD processes for coatings and surface modifications. *Surface and Coatings Technology*, **100–101**, 132–141 (1998).
- [184] L. C. Wrobel, B. Sarler, C. A. Brebbia (editors). *Computational modeling of free and moving boundary problems III*. Wessex Institute of Technology, WIT Press Southampton (1995).
- [185] Y. Xu, L. Cheng, L. Zhang, H. Yin, X. Yin. High toughness, 3d textile, SiC / SiC composites by chemical vapour infiltration. *Materials Science and Engineering A*, **318**, 183–188 (2001).
- [186] Y. Xu, L. Cheng, L. Zhang, H. Yin, X. Yin, C. You. Effects of chemical vapor infiltration atmosphere on the mechanical properties and microstructure of carbon fibers. *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 809–816 (2001).
- [187] Y. Xu, L. Cheng, L. Zhang, X. Yin, H. Yin. High performance 3d textile Hi Nicalon SiC / SiC composites by chemical vapor infiltration. *Ceramics International*, **27**, 565–570 (2001).
- [188] N. Yoshikawa, J. W. Evans. Chemical vapor infiltration rates of Zr O<sub>2</sub> into MoSi<sub>2</sub> porous bodies and comparison with model calculation. *Journal of the American Ceramic Society*, **85**(6), 1477–1484 (2002).
- [189] N. Yoshikawa, J. W. Evans. Modeling of chemical vapor infiltration rate considering a pore size distribution. *Journal of the American Ceramic Society*, **85**(6), 1485–1491 (2002).
- [190] M. Zerroukat, C. R. Chatwin. *Computational moving boundary problems*, volume 8 of *Applied and Engineering Mathematics Series*. John Wiley & Sons (1994).
- [191] W. Zhang, K. Hüttinger. Chemical vapour infiltration of carbon – revised part I: Model simulations. *Carbon*, **39**(7), 1013–1022 (2001).
- [192] W. G. Zhang, K. J. Hüttinger. Chemical vapor deposition of silicon carbide at various temperatures and surface area/volume ratios. *Journal de Physique IV France*, **11**(Pr 3), 55–62 (2001).
- [193] W. G. Zhang, Z. J. Hu, K. J. Hüttinger. Chemical vapor infiltration of carbon fiber felt: optimization of densification and carbon microstructure. *Carbon*, **40**, 2529–2545 (2002).



# Lebenslauf

## **Persönliche Daten:**

Name: Tom-Alexander Langhoff  
Geburtsdatum: 01.08.1971  
Familienstand: verheiratet, 2 Kinder

## **Schulausbildung:**

1982 – 1991 Carl-Friedrich-Gauß-Gymnasium Hockenheim  
1991 Abitur mit Leistungsfächern Mathematik, Physik

## **Zivildienst:**

1991 – 1992 Zivildienst bei Lebenshilfe Heidelberg e.V. in der  
Werkstatt für geistig Behinderte, Hockenheim-Talhaus

## **Universitätsstudium:**

1992 – 1998 Studium der Physik an der Universität Karlsruhe (TH)  
Parallelstudium der Mathematik an der Universität Karlsruhe (TH)  
  
1994 Vordiplom im Studiengang Physik  
  
1995 Vordiplom im Studiengang Mathematik  
  
1995 – 1996 Studium der Physik und Mathematik an der Rijksuniversiteit Groningen,  
Niederlande  
  
1998 Diplom im Studiengang Physik  
Diplomarbeit am Institut für Theoretische Physik: „Untersuchungen zur  
Vakuumstruktur des Minimalen Supersymmetrischen Standardmodells“

## **Wissenschaftliche Tätigkeit:**

1999 – 2003 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Mechanik  
(Prof. E. Schnack), Universität Karlsruhe (TH)  
  
seit 2003 akademischer Rat am Institut für Technische Mechanik  
(Prof. E. Schnack), Universität Karlsruhe (TH)